Über
die Bildung von Kohlenoxysulfid bei der Reduktion von Schwefeldioxyd mit Koks
und
die Umsetzung von Kohlenoxysulfid mit Schwefeldioxyd im Temperaturbereich von 400° C bis 950° C.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde der
Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main

vorgelegt von

WILHELM THUMM

aus Frankfurt am Main

1936.

Gedruckt bei Albrecht Beck, Frankfurt a. M.-Süd, Schweizerstr. 50.

Referent: Professor Dr. W. Jander.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Juni 1936.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsverzeichnis.

Seite

Einleitung und Literaturübersicht 5

I. Die Bildung von Kohlenoxysulfid bei der Reduktion von Schwefeldioxyd mit Koks und die Umsetzung der bei der Reduktion von Schwefeldioxyd mit Koks erhaltenen und ähnlich zusammengesetzter Gasgemische 14

1. Die Analyse eines Gemisches von CO_2, SO_2, H_2S, COS, CS_2 und CO 14

2. Beschreibung und Ergebnisse der Versuche . . . 25

3. Diskussion der Versuchsergebnisse 36

II. Die Umsetzung von Kohlenoxysulfid mit Schwefeldioxyd im Temperaturbereich von 400° C bis 950° C . . . 41

1. Versuche mit Gemischen von Kohlenoxysulfid und Schwefeldioxyd 41

2. Parallelversuche mit Gemischen von Kohlenoxyd und Schwefeldioxyd 47

3. Gegenversuche ausgehend von CO_2 und Schwefeldampf 49

4. Diskussion und theoretische Deutung der Versuchsergebnisse im Vergleich mit den Arbeiten anderer Autoren 51

Zusammenfassung 61

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552326_0063

Über die Bildung von Kohlenoxysulfid bei der Reduktion von Schwefeldioxyd mit Koks und die Umsetzung von Kohlenoxysulfid mit Schwefeldioxyd im Temperaturbereich von 400° C bis 950° C.

Einleitung und Literaturübersicht.

Die Nutzbarmachung des Schwefels in den SO_2haltigen Abgasen, besonders der Kupfer-, Zink- und Bleihütten, hat bei der wachsenden Überproduktion an Schwefelsäure einerseits und dem steigenden Bedarf an Schwefel andererseits in den letzten Jahren die Frage aufgeworfen, durch Reduktion des Schwefeldioxyds mit wasserstoff- und kohlenstoffhaltigen Stoffen, den Schwefel in elementarer Form darzustellen.[1]) Unter den Reduktionsmitteln nimmt der Koks in wirtschaftlicher Hinsicht für Deutschland die erste Stelle ein und es ist anzunehmen, daß die Gewinnung von Schwefel aus dem im Überschuß vorhandenen und aus hygienischen Gründen zu vernichtenden Schwefeldioxyd in der nächsten Zeit größere technische Bedeutung erhalten wird.

Die grundlegenden Versuche über die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohlenstoff wurden schon von Eilvart[2]), Berthelot[3]) und Lipsius[4]) ausgeführt:

1. Eilvart leitete Schwefeldioxyd bei Rotglut durch eine kurze Schicht von Holzkohle und erhielt ein Endgas, das neben unreduziertem Schwefeldioxyd fast nur aus CO_2 und Schwefeldampf bestand. Die Reaktion erfolgte also bei diesem Versuche nach der Gleichung:

$$SO_2 + C = CO_2 + S.$$

2. Berthelot erhielt durch denselben Versuch bei Anwendung einer längeren Schicht von Holzkohle (d. h. nach längerer Berührungszeit von SO_2 und C) ein Endgas, das neben geringen Mengen an Schwefeldampf hauptsächlich aus CO, COS und CS_2 bestand. Er stellte für den Prozeß folgende Reaktionsgleichung auf:

$$4\,SO_2 + 9\,C = 6\,CO + 2\,COS + CS_2.$$

---

[1]) Siehe Thieler: Techn. Fortschrittsberichte Bd. 38 S. 45 ff. und S. 125.
[2]) Chem. News 1885, II, 52, 183.
[3]) Compt. rend. 96, 298 (1886).
[4]) Ber. 23, 1637 (1890).

3. Lipsius untersuchte die Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohlenstoff im elektrischen Flammenbogen und erhielt dabei nur Schwefel und Kohlenoxyd entsprechend der Gleichung:

$$SO_2 + 2C = 2CO + S.$$

Wie aus den weiteren Ausführungen hervorgeht, wurden in diesen Arbeiten die 3 wichtigsten Extremfälle, die bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohlenstoff in Abhängigkeit von der Berührungszeit und Temperatur auftreten können, entdeckt.

In einer neueren Arbeit von Rassow und Hoffmann[5]) wurde besonders die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Reduktion von SO_2 mit Holzkohle untersucht. Bei diesen Versuchen wurden Endgase erhalten, die im Temperaturgebiet von 750 bis 950° C über 40 % des Schwefels als COS gebunden enthielten, während im günstigsten Falle nur 35 % des als SO_2 angewandten Schwefels auf die Bildung von Schwefelkohlenstoff entfielen. Eine wirtschaftliche Schwefelkohlenstoffgewinnung aus SO_2 und Kohle kommt demnach nicht in Frage.

In den Jahren 1926 — 1933 haben Juschkewitsch und Mitarbeiter[6]) verschiedene Arbeiten, die die Gewinnung von Schwefel aus Schwefeldioxyd (in Röstgasen) durch Reduktion mit Holzkohle und Koks zum Ziele hatten, veröffentlicht. Für eine technische Durchführung ist der Reduktionsprozeß so zu leiten, daß die Reaktion summarisch betrachtet möglichst quantitativ nach der Gleichung:

$$SO_2 + C \rightarrow CO_2 + S$$

verläuft, denn jeder Gehalt an COS, CS_2 und CO bedeutet einen Verlust an Schwefel und Kohlenstoff. Juschkewitsch und Karshawin haben einen Weg gezeigt, auf dem dieses Ziel zu erreichen ist.

Nach ihren Untersuchungen beginnt die Reduktion von SO_2 mit Koks bei 900° C und verläuft bei steigender Temperatur mit weiter-

---

[5]) „Über die Bildung von Schwefelkohlenstoff bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Kohle": Journ. f. pr. Ch. (1922) 104, S. 207.

[6]) Die Arbeiten sind erschienen in dem russ. Journal für die Chem. Industrie, Bd. 2, S. 474/78; 559/69; 719/26 und Bd. 8 (1931) Heft 1, S. 3 — 14; Heft 2, S. 109 — 119; Heft 11, S. 1053/58; Heft 14, S. 1 — 11; Bd. 10 (1933), Heft 8, S. 50/58. (Siehe Chem. Centrbl., 1926, II, S. 365 und 2675; 1931, II, S. 289 und 290; 1932, I, S. 1938; 1934, I, S. 2636.)
Diese Arbeiten wurden mir in der Übersetzung von Herrn Dipl. Ing. Junger (zum Teil auszugsweise) von der Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

hin stark wachsender Reaktionsgeschwindigkeit. Obwohl anzunehmen ist, daß die primäre Reaktion nach der Gleichung:

$$SO_2 + C = {}^1/_2S_2 + CO_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

verläuft, läßt sich doch der gesamte chemische Prozeß bei der Einwirkung von SO_2 auf Koks nicht durch diese einfache Gleichung ausdrücken[7]), da sich die entstandenen Komponenten mit dem Koks unter Bildung von Kohlenoxyd und Schwefelkohlenstoff sofort weiter umzusetzen beginnen, entsprechend den Gleichungen:

$$CO_2 + C = 2\,CO \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$
$$S_2 + C = CS_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3),$$

während sich außerdem in der Gasphase die nach den 3 folgenden Gleichungen verlaufenden Reaktionen abspielen:

$$4\,CO + SO_2 = 4\,CO_2 + S_2 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$
$$2\,CO + S_2 = 2\,COS \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$
$$2\,COS = CO_2 + CS_2 \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

Bei der Einwirkung von SO_2 auf Koks kann also ein Endgas entstehen, das die Komponenten SO_2, CO_2, CS_2, CO, COS und S_2 nebeneinander enthält. Während sich die Reaktion (1) nicht für sich allein verfolgen läßt, wurden die Reaktionen (2) bis (6) von verschiedenen Autoren (s. unten) untersucht und die zugehörigen Gleichsgewichtskonstanten ermittelt. Wie Juschkewitsch und Karshawin zuerst darlegten, läßt sich die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung, die sich bei ausreichender Berührungszeit von SO_2 und Kohlenstoff bildet, aus den 6 Gleichungen errechnen:

1. $P_{SO_2} + P_{CS_2} + P_{CO_2} + P_{COS} + P_{S_2} + P_{CO} = 1$ (Gesamtdruck)
2. $P_{S_2} + P_{CS_2} + {}^1/_2 P_{COS} = {}^1/_2 P_{CO_2} + {}^1/_4 P_{CO} + {}^1/_4 P_{COS}$ (Schwefel- und Sauerstoffbilanz)
3. $K_2 = \dfrac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}}$
4. $K_4 = \dfrac{P_{CO}^4 \cdot P_{SO_2}^2}{P_{CO_2}^4 \cdot P_{S_2}}$
5. $K_5 = \dfrac{P_{CO}^2 \cdot P_{S_2}}{P_{COS}^2}$
6. $K_6 = \dfrac{P_{CO_2} \cdot P_{CS_2}}{P_{COS}^2}$ oder $K_3 = \dfrac{P_{S_2}}{P_{CS_2}}$,

[7]) Vergl. auch Rassow und Hoffmann l. c. S. 208 ff.
[8]) A. Ch. (7), 24, 5 (1901).

worin P_N die Partialdrucke in atm. der Komponenten N der Gleichgewichtsmischung und Ki die zu den Gleichungen i gehörigen Gleichgewichtskonstanten bedeuten. Im Folgenden seien die Ergebnisse der wichtigsten Arbeiten über die Reaktionen (2) bis (6) kurz angeführt.

Das Gleichgewicht: $CO_2 + C \leftrightarrow 2\,CO$ wurde zuerst von Boudouard untersucht und dann von Juschkewitsch die Konstante K_2 ermittelt[9]). In der folgenden Tabelle Nr. 1 ist die Zusammensetzung der Gleichgewichtsmischung nach Boudouard und Juschkewitsch in Abhängigkeit von der Temperatur unter Atmosphärendruck angeführt und daraus zu ersehen, daß von 1000° C an praktisch nur noch Kohlenoxyd beständig ist.

Tabelle Nr. 1.

Temperatur		600	700	800	900	1000	1100	1200	°C
nach Boudouard	CO_2	77	42	7	3,5	0,5			Vol.-%
	CO	23	58	93	96,5	99,5			„
nach Juschkewitsch	CO_2	73	37,8	11,4	2,7	0,75	0,25	0,09	„
	CO	27	62,2	88,6	97.3	99,25	99,75	99,91	„

Für den Zerfall von Schwefelkohlenstoff nach der Gleichung:

$$CS_2 \leftrightarrow S_2 + C$$

hat Koref[10]) die Gleichgewichtskonstante K_3 bestimmt. Den daraus berechneten prozentualen Zerfall z des Schwefelkohlenstoffs, der von 6% bei 800° C auf 25% bei 1200° C ansteigt, zeigt die Tabelle Nr. 2.

Tabelle Nr. 2.

Temperatur	800	900	1000	1100	1200	° C
z	6,0	10,0	14,6	19,6	25,0	%

Die Reduktion von SO_2 mittels Kohlenoxyd nach der Gleichung:

$$4\,CO + 2\,SO_2 = 4\,CO_2 + S_2$$

wurde von Juschkewitsch[11]) im Temperaturbereich von 800

[9]) Nachrichten der Ural-Reichsuniversität 25, II (1921):

$$\log. K_2 = -\frac{8210}{T} + \log. T + 5{,}46.$$

[10]) Z. f. anorg. Chem. 66, 73 (1910):

$$\log. K_3 = -\frac{2735}{T} + 1{,}38.$$

[11]) Journ. f. Chem. Ind. (russ.) II, 474 — 478, 559/69 (1926).

bis 1190 ° C, von Ferguson[12]) im Temperaturbereich von 990 bis 1190 ° C und von Terres, Schultze und Fortkord[13]) im Temperaturbereich von 593 bis 850° C untersucht. In der folgenden Tabelle Nr. 3 sind die prozentualen

$$\text{Reduktionsgrade } a = \frac{(SO_2 \text{ im Ausgangsgas}) - (SO_2 \text{ im Endgas})}{SO_2 \text{ im Ausgangsgas}}$$

bezogen auf ein Ausgangsgemisch von 33,33 % SO_2 + 66,66 % CO (Vol.-%) unter Atmosphärendruck zusammengestellt.

Tabelle Nr. 3.

Temperatur	593	650	700	800	850	900	1000	1100	1200	°C
a n. Juschkewitsch				99,0		98,0	96,4	94,1	91,9	%
a n. Ferguson[14])							93,4	90,2	84,5	%
a n. Terres	97,7 —98,9	93,0 —97,0	94,7 —95,7		81,0					%

Die Tabelle Nr. 3 zeigt den hohen Reduktionsgrad des Schwefeldioxyds durch Kohlenoxyd. Auf die Abweichungen der verschiedenen Werte (besonders der von Juschkewitsch und Terres bestimmten) wird an anderen Stellen noch ausführlich eingegangen.

Die Zersetzung von Kohlenoxysulfid nach den Gleichungen:

$$2\ COS \leftrightarrow 2\ CO + S_2$$
$$2\ COS \leftrightarrow CO_2 + CS_2$$

wurde von Stock, Siecke und Pohland[15]) eingehend untersucht und die Konstanten K_5 und K_6 angegeben. Aus der Tabelle Nr. 4 ist der Zerfall des Kohlenoxysulfids in Abhängigkeit von der Temperatur bei Atmosphärendruck ersichtlich. Es bedeuten:

a) der in CO_2 und CS_2 zerfallene,
b) der in CO und S zerfallene,
c) der unverändert gebliebene prozentuale Anteil an COS.

Tabelle Nr. 4.

Temperatur	400	500	600	700	800	950	1100
a) (in $CO_2 + CS_2$)	39	42	43	41	33	10	0
b) (in CO + S)	0,5	1,5	6	16	33	64	100
c) (unverändert)	61	56	51	43	34	17	0

[12]) Journ. Americ. Chem. Soc. 40, 1626 (1918).
[13]) Angew. Chem. 45, 164 (1932).
[14]) Aus den folgenden von Ferguson angegebenen Konstanten berechnet:

Temperatur	1000	1100	1200 °C
$^1/_4 \log \frac{1}{K_4} = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{S_2}^{1/4}}{P_{CO} \cdot P_{SO_2}^{1/2}}$	1,75	1,43	1,15

[15]) Ber. 57, 719 (1924).
[16]) Ber. 57, 734.

Von 1100° C an ist also Kohlenoxysulfid vollständig in Kohlenoxyd und Schwefel zerfallen.

Die aus den Tabellen Nr. 1 bis Nr. 4 ersichtlichen Gleichgewichtslagen der Reaktionen (2) bis (6) lassen qualitativ die Zusammensetzung der durch die Einwirkung von SO_2 auf Kohlenstoff bei verschiedenen Temperaturen entstehenden Gleichgewichtsmischungen erkennen. So wird über 1000° C das Gasgemisch im wesentlichen nur aus CO, CS_2 und S_2 bei mit der Temperatur wachsendem Zerfall des Schwefelkohlenstoffs bestehen (vergl. Lipsius, S. 6). Zur weiteren Übersicht sind in der folgenden Tabelle Nr. 5 die nach Juschkewitsch berechneten Zusammensetzungen von Gleichgewichtsmischungen unter Atmosphärendruck von 700 bis 1200° C angegeben. Die Zahlenwerte für 700, 800 und 900 ° C sind die von Juschkewitsch berechneten und dienen zum Vergleich des Eingangs erwähnten Berthelotschen Versuchs [17]). Für die Berechnung der Zahlen für 1000, 1100 und 1200 ° C wurden die folgenden Gleichgewichtskonstanten zu Grunde gelegt [18]):

Temperatur		1000	1100	1200 °C
$K_2 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO}^2}$	n. Juschkewitsch	$1{,}31 \cdot 10^2$	$4{,}2 \cdot 10^2$	$1{,}14 \cdot 10^3$
$K_3 = \frac{P_{S_2}}{P_{CS_2}}$	n. Koref	0,171	0,244	0,333
$K_4 = \frac{P_{CO}^4 \cdot P_{SO_2}^2}{P_{CO_2}^4 \cdot S_2}$	n. Ferguson	$1{,}7 \cdot 10^{-7}$	$1{,}9 \cdot 10^{-6}$	$2{,}5 \cdot 10^{-5}$
$K_5 = \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{S_2}}{P_{COS}^2}$	n. Stock	8,32		

[17]) Nach den Untersuchungen von Juschkewitsch läßt sich SO_2 von 600° C an durch Holzkohle vollständig reduzieren, während die Reduktion durch Koks bei 900° C auch bei sehr langsamer Strömungsgeschwindigkeit unvollständig bleibt.

[18]) Die 6 Gleichungen (S. 7) wurden durch Probieren gelöst. Die Zahlenwerte unterscheiden sich nur unwesentlich von den von Juschkewitsch angegebenen, da die für spätere Berechnungen wichtigen Unterschiede von K_4 nach Juschkewitsch, Terres und Ferguson nur verschiedene SO_2-Werte ergeben, die hier keine Rolle spielen.

Tabelle Nr. 5.

Temperat.	CO_2	CO	COS	CS_2	S_2	SO_2	ccm
700	17,03	41,96	29,2	11,2	0,61	$7{,}7 \cdot 10^{-8}$	„
800	5,70	63,00	16,9	13,2	1,20	$7{,}2 \cdot 10^{-8}$	„
900	1,56	72,77	8,8	14,9	1,97	$4{,}5 \cdot 10^{-8}$	„
1000	0,45	76,9	4,4	15,6	2,70	$2{,}0 \cdot 10^{-9}$	„
1100	0,15	79,8	0	16,1	3,9	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	„
1200	0,06	79,9	0	15,0	5,0	$0{,}6 \cdot 10^{-7}$	„

Die berechneten Gaszusammensetzungen zeigen, daß nach Erreichung des Gleichgewichtes kein Schwefeldioxyd mehr vorhanden ist und daß in dem für die Reduktion von SO_2 durch Koks wichtigen Temperaturgebiet von 1000 bis 1200° C weniger als 25% des Schwefels als Schwefeldampf und der übrige Teil fast nur als CS_2 gebunden auftritt. Entsprechend dem oben angegebenen Reaktionsschema (S. 7) ist zu erwarten, daß bei einer zur Gleichgewichtseinstellung ungenügenden Berührungszeit von SO_2 und Koks ein die reduzierende Schicht verlassendes Endgas auftritt, das mit steigender Strömungsgeschwindigkeit mehr CO_2 und Schwefeldampf und entsprechend weniger CS_2 und CO enthält, bis schließlich auch unreduziertes Schwefeldioxyd durchbricht (vergl. Eilvart S. 5), erhebliche Mengen an Kohlenoxysulfid sind bei Temperaturen von über 1000° C nach diesen thermodynamischen Berechnungen nicht zu erwarten. Juschkewitsch und Karshawin kommen jedoch im Gegensatz zu ihren späteren Berechnungen [19]) bei ihren früher angestellten Versuchen zu dem Schlusse, daß auch bei höherer Strömungsgeschwindigkeit parallel mit dem Auftreten von Kohlenoxyd noch erhebliche Mengen an COS und CS_2 gebildet werden, solange nicht ein Teil des Schwefeldioxyds unreduziert im Endgas auftritt. Da Juschkewitsch und Karshawin bei diesen maßgebenden Versuchen, wohl mangels einer geeigneten Analysenmethode, außer CO und SO_2 nur die Summe $CO_2 + COS + CS_2 + H_2S$ bestimmten [20]), sind diese gerade für die Gewinnung von Schwefel wichtigen Verhältnisse bezüglich COS- und CS_2-Bildung aus ihren Versuchen nicht zu ersehen und noch ungeklärt.

Aus den Darlegungen geht hervor, daß es nicht möglich ist, in einem einzigen Prozeß, ausschließlich durch Einwirkung von Kohlen-

[19]) Journ. Chem. Ind., 8. Jahrg., Heft 2, 109/119 (1931). Die ersten Berechnungen, die den Versuchen über die Reduktion von SO_2 durch Koks vorangestellt wurden, sind ohne Berücksichtigung von COS und CS_2 ausgeführt: Journ. Chem. Ind., Bd. 2, S. 719/26 (1926).

[20]) Die Bildung von H_2S ist durch den H_2O- und H_2-Gehalt des Kokses bedingt.

stoff, SO_2 quantitativ zu Schwefel zu reduzieren; denn das die reduzierende Schicht verlassende Gas wird entweder beträchtliche Mengen an CO, CS_2 und COS oder noch unreduziertes SO_2 enthalten. Juschkewitsch und Karshawin haben nun einen Weg angegeben, auf dem es möglich ist, ein Endgas zu erreichen, das praktisch nur aus CO_2 und Schwefeldampf besteht. Das einfache Prinzip beruht darauf, das in dem Gasgemisch vorhandene CO, COS und CS_2 nach weiterer Zugabe von SO_2 ebenfalls zu CO_2 und Schwefeldampf umzusetzen, gemäß den Gleichungen:

$$\begin{aligned} 4\,CO &+ 2\,SO_2 = 4\,CO_2 + S_2\ , \\ 4\,COS &+ 2\,SO_2 = 4\,CO_2 + 3\,S_2, \\ 2\,CS_2 &+ 2\,SO_2 = 2\,CO_2 + 3\,S_2. \end{aligned}$$

Nach vollständiger Umsetzung wird sich dann ein homogenes Gleichgewicht zwischen den Komponenten SO_2, CO, CO_2, S_2, COS und CS_2 eingestellt haben, dessen Partialdrucke aus den folgenden 6 Gleichungen zu errechnen sind[21]):

1. $P_{SO_2} + P_{CO} + P_{CO_2} + P_{S_2} + P_{COS} + P_{CS_2} = 1,$
2. $P_{S_2} + P_{CS_2} + {}^1/_2 P_{COS} = {}^1/_2 P_{CO_2} + {}^1/_4 P_{CO} + {}^1/_4 P_{COS},$
3. $P_{SO_2} = {}^1/_2 P_{CO} + {}^1/_2 P_{COS} + P_{CS_2},$
4. $K_4 = \dfrac{P_{CO}^4 \cdot P_{SO_2}^2}{P_{CO_2}^4 \cdot P_{S_2}},$
5. $K_5 = \dfrac{P_{CO}^2 \cdot P_{S_2}}{P_{COS}^2},$
6. $K_6 = \dfrac{P_{CO_2} \cdot P_{CS_2}}{P^2_{COS}}.$

Das Gasgemisch ist durch das molekulare Verhältnis: $C : O_2 : S = 1 : 1 : 1$ gekennzeichnet, und es ist klar, daß dieselbe Gleichgewichtsmischung auch durch Umsetzung irgend eines Gemisches, das dasselbe molekulare Verhältnis aufweist, erhalten wird. Als einfaches Beispiel dafür sei ein Gasgemisch von

$$33{,}33\,\%\ SO_2 + 33{,}33\,\%\ CO + 33{,}33\,\%\ COS \quad [22])$$

angeführt.

[21]) Die nach Preuner und Schupp unterhalb 800° C stattfindende Bildung von S_6- und S_8-Molekülen sei hier nicht berücksichtigt.

[22]) % bedeutet hier immer Vol.-%.

Qualitativ ist die Zusammensetzung des Endgases durch die aus Tabelle Nr. 3 ersichtliche Umsetzung von SO_2 durch CO bestimmt. Wegen des hohen Reduktionsgrades von SO_2 enthält das Endgas nur noch wenig COS neben viel CO_2, sodaß die Bildung von CS_2 nach Gleichung 6 (Seite 7)

$$(P_{CS_2} = K_6 \cdot \frac{P_{COS}^2}{P_{CO_2}})$$

ganz vernachläßigt werden kann und die Beziehung gilt:

$$P_{SO_2} = {}^1/_2 \ (P_{CO} + P_{COS}).$$

Nach Tabelle Nr. 4 wird außerdem das Verhältnis $P_{COS} : P_{CO}$ mit sinkender Temperatur immer größer und von 600 ° C an wird sich praktisch alles CO in COS umgesetzt haben. Die Reduktion von SO_2 mit CO steigt mit sinkender Temperatur und ergibt nach den experimentellen Ergebnissen von Juschkewitsch schon bei 900 ° C eine 98%ige Ausbeute an CO_2 und Schwefel, sodaß die Umsetzung in dem weiten Temperaturgebiet von 400 bis 900° C nur von der Wirksamkeit geeigneter Katalysatoren abhinge. Im Gegensatz dazu beträgt aber die Ausbeute nach Terres bei 850 ° C erst 81 %. Außer diesen Unterschieden haben sowohl Juschkewitsch als auch Terres die Bildung von COS, die nach Stock sehr rasch verläuft, nicht beobachtet, sodaß die Versuche über die Reduktion von SO_2 mit CO noch nicht als abgeschlossen gelten [23]).

Die vorliegende Arbeit gliedert sich in zwei Hauptteile.

Der erste Teil enthält Versuche über die Einwirkung von Koks auf SO_2. Dabei wurde nicht die Einstellung des Gleichgewichtes entsprechend Tabelle Nr. 5 erstrebt, sondern die Einwirkung des Kokses

---

[23]) In früheren Arbeiten haben Berthelot [C. R. 96, 398 (1883)] und Riesenfeld [Journ. prakt. Chem. 100, 115 (1920)] die Reaktion zwischen CO und SO_2 untersucht. Das Gleichgewicht war bei ihren Versuchen offenbar nicht erreicht worden. Auffallend ist die Tatsache, daß bei den Untersuchungen der Umsetzung von SO_2 mit CO in den Arbeiten von Berthelot, Riesenfeld, Terres und bei den ersten Versuchen von Ferguson die Schwefel- und Sauerstoffbilanz der Ausgangs- und Endgasmischung im allgemeinen nicht gut übereinstimmt. Diese Tatsache kann durch das Auftreten von Nebenreaktionen oder durch analytische Schwierigkeiten erklärt werden. Auf die Untersuchungen von Winternitz über die Einwirkung von Schwefel auf CO_2, deren experimentelle Ergebnisse bestätigt werden konnten, wird im letzten Kapitel noch eingegangen. Zur Berechnung von K_4 hat Winternitz die von ihm ebenfalls ermittelte Konstante K_5 benutzt, die nach den Untersuchungen von Stock und Mitarbeitern jedoch nicht richtig ist.

in dem Gebiet „höherer Strömungsgeschwindigkeiten bis zum Durchbruch von unreduziertem Schwefeldioxyd“ unter besonderer Berücksichtigung der Kohlenoxysulfidbildung und der weiteren Umsetzung der entstandenen Gasgemische untersucht. Da sich herausstellte, daß bei der Umsetzung der entstandenen Gasgemische die Reaktion zwischen COS und SO_2 die Hauptrolle spielt, wurde im 2. Teil dieser Arbeit die Umsetzung von Kohlenoxysulfid mit Schwefeldioxyd im Temperaturbereich von 400° C bis 950° C untersucht. Zur Ergänzung wurden außerdem einige Parallelversuche mit Gemischen von CO und SO_2 und einige Gegenversuche, ausgehend von CO_2 und Schwefeldampf, ausgeführt.

I. Die Bildung von Kohlenoxysulfid bei der Reduktion von Schwefeldioxyd mit Koks und die Umsetzung der bei der Reduktion von Schwefeldioxyd mit Koks erhaltenen und ähnlich zusammengesetzter Gasgemische.

1. Die Analyse eines Gemisches von CO_2, SO_2, H_2S, COS, CS_2 und CO.

Ein Gasgemisch von dieser Zusammensetzung kann nach dem oben Gesagten bei der Reduktion von SO_2 durch Koks entstehen, wobei die Bildung von H_2S auf die Einwirkung des Wasser- und Wasserstoffgehaltes des Kokses zurückzuführen ist. Für die Untersuchungen war es sehr erwünscht, eine Analysenmethode zu entwickeln, die die genannten Komponenten rasch nebeneinander zu analysieren gestattet.

Der Gang der angewandten Analysenmethode ist kurz folgender:

In einer 1. Probe wird nacheinander volumetrisch bestimmt:

1. Die Summe : $CO_2 + SO_2 + H_2S$ durch Absorption in 30%iger Natronlauge;
2. COS bei Anwesenheit von CS_2 durch Absorption in 50%iger Natronlauge;
   bei Abwesenheit von CS_2 durch Absorption in alkoh. Kalilauge;
3. CS_2 durch Absorption in alkoholischer Kalilauge (vgl. S. 16);
4. CO durch Absorption in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung.

In einer 2. Probe wird titrimetrisch SO_2 und H_2S bestimmt. Die entsprechende Differenz ergibt den CO_2-Gehalt.

Dem von Berthelot[24]) zuerst angewandten und später von Stock und Seelig[25]) zu einer quantitativen Analysenmethode ausgearbeiteten Prinzip der volumetrischen Bestimmungen liegen folgende Tatsachen zu Grunde:

1. COS und CS_2 werden von wässerigen Alkalilaugen wesentlich langsamer absorbiert als die stärker saueren Komponenten CO_2, SO_2 und H_2S.

2. COS wird von 30%iger Natronlauge am langsamsten aufgenommen und in der Zeit, die zur Absorption der Summe $CO_2 + SO_2 + H_2S$ durch 30%ige Natronlauge und von COS durch 50%ige Natronlauge[26]) nötig ist, wird von diesen Laugen praktisch kein CS_2 absorbiert.

3. Alkoholische Kalilauge absorbiert augenblicklich[27]) sowohl COS als auch CS_2 unter Bildung von äthylthiokohlensaurem Kalium bezw. Kaliumxanthogenat[27]).

Nach dem von Stock und Seelig angegebenen Analysenprinzip wird die COS-Menge, die während der Absorption der Summe $CO_2 + SO_2 + H_2S$ mitabsorbiert wird, dadurch bestimmt, daß während einer gleichmäßigen Berührung von Gas und 30%iger Natronlauge das Gasvolumen nach gleichen Zeitabständen abgelesen wird, solange, bis etwa die minütlich absorbierte Menge (nach z Minuten) konstant = m ccm geworden ist. Von diesem Punkte an ist die Absorption der Summe $CO_2 + SO_2 + H_2S$ beendet, und die bis dahin verschwundene COS-Menge berechnet sich als das Produkt zxm ccm. Nach dem Vorschlag von Stock und Seelig benutzt man für die Analyse eine Quecksilberwanne[28]), in der durch entsprechendes Schütteln eine gleichmäßige Berührung von Gas und Lauge erreicht wird. Das Bestreben, die volumetrischen Bestimmungen im Orsat-Apparat vorzunehmen, führte jedoch zu der im folgenden beschriebenen vereinfachten Ausführung.

Die Probeentnahme erfolgt mit einer 100 ccm fassenden graduierten Hempelbürette, deren Niveaurohr mit Quecksilber gefüllt ist. Dann wird die Kapillare der Hempelbürette durch einen Gummischlauch mit der Anschluß-Kapillare eines Orsat-Apparates gasdicht verbunden.

---

[24]) Ann. Chim. phys. 30, 554 (1883).

[25]) Ber. 52, 672 (1919).

[26]) COS wird von Alkalilaugen bekanntlich unter Bildung von Karbonat und Sulfid absorbiert.

[27]) Nach Stock und Seelig, die zur Absorption von CS_2 5%ige Kalilauge verwandten, dauerte eine Analyse 2 — 3 Tage.

[28]) Vergl. Stock: Ber. 41, 3834 (1908).

Der Orsat-Apparat enthält 8 Absorptions-Pipetten, davon 2 nach folgender Zeichnung.

Die ersten 6 Pipetten haben die übliche Form und sind mit folgenden Absorptionsmitteln gefüllt:

1. alkoholische Kalilauge: eine Mischung von
   140 Vol.-Teilen Äthanol,
   160 Vol.-Teilen Wasser,
   200 Vol.-Teilen 60%ige Kalilauge;
2. 20%ige Kalilauge;
3. 50%ige Natronlauge;
4. alkalische Pyrogallollösung [29]);
5. ammoniakalische Kupferchlorürlösung [30]);
6. verdünnte Schwefelsäure.

[29]) Treadwell: Lehrbuch der Analyt. Chem., Bd. 2 (1930) S. 666.
[30]) Treadwell: Lehrbuch der Analyt. Chem., Bd. 2 (1930) S. 670.

Als Abschluß gegen Luft ist auf die Pipetten 4 und 5 ein Gummibalg aufgesetzt. Von den beiden Pipetten nach Abbildung S. 16 ist die eine mit einer für das Absorptionsgefäß gerade ausreichenden Menge von 30%iger Natronlauge (wenig mehr als 100 ccm) und die andere mit destilliertem Wasser und einer abgemessenen Menge n/10 Jodlösung gefüllt. Sie bezwecken eine möglichst konstante Oberflächenberührung von Gas und Absorptionslösung und können zu deren weiteren Untersuchung leicht abgenommen und vollständig ausgespült werden.

Zur Bestimmung der Summe $CO_2 + SO_2 + H_2S$ neben COS wird durch gleichmäßiges Heben und Senken des Niveaurohres, was nach einiger Übung leicht auszuführen ist, eine abgemessene Gasprobe von 100 ccm fünfmal in die mit 30%iger Natronlauge gefüllte Pipette gedrückt und anschließend die absorbierten ccm abgelesen. Dieser Vorgang wird sooft wiederholt, bis die jeweilige Volumenabnahme innerhalb der Fehlergrenzen der Ablesung konstant bleibt. Die Gesamtabsorption betrage dann B ccm. Im allgemeinen ist dieser Punkt nach 15maligem, oft jedoch schon nach 10maligem Heben und Senken des Niveaugefäßes erreicht, was durch Blindversuche mit nur CO_2-haltigem Gas leicht bestätigt werden kann. Die durch weiteres fünfmaliges Heben und Senken erzielte durchschnittliche Volumenabnahme (durch 3 Ablesungen bestimmt), multipliziert mit 2 bezw. 3, wird als die bis zur 2., bezw. 3., Ablesung absorbierte COS-Menge angenommen. Sie betrage D ccm. Die Summe $A = CO_2 + SO_2 + H_2S$ ist dann die Differenz zwischen B und D.

Wie aus den unten angeführten Analysenbeispielen zu ersehen ist, unterscheiden sich die von der 3. bis zur 6. Ablesung erhaltenen Absorptionswerte um weniger als 0,1 ccm. Zur Übersicht sind in der folgenden Tabelle Nr. 6 die in den ausgeführten Analysen bestimmten Durchschnittswerte D mit den dazugehörenden durch Absorption in der alkoholischen Kalilauge gefundenen COS-Mengen E zusammengestellt. Diese wurden erhalten in Gasproben von folgender ungefährer Zusammensetzung:

$$40 - 60 \text{ ccm } N_2,\ 60 - 40 \text{ ccm } CO_2 + SO_2 + COS + CO.$$

Tabelle Nr. 6.

E ccm COS durch Abs. in alkoh. Kalilauge gefunden	D ccm COS in 30%iger Natronlauge während 15maligem „Heben und Senken" absorbiert
1 — 2	0,1
2 — 3	0,2
3 — 5	0,3
5 — 7	0,4
7 — 9	0,5
9 — 11	0,6
11 — 13	0,7
13 — 15	0,8
15 — 17	0,9
17 — 19	1,0
19 — 21	1,1

Bei den volumetrischen Bestimmungen entsprechend dem oben angeführten Analysengang sind noch folgende Punkte zu beachten.

Die Absorption von COS in der 50%igen Natronlauge erfolgt bis zur Volumenkonstanz bei Ablesung des Gasvolumens in Abständen von 3 zu 3 Minuten.

Nach der Absorption von CS_2 bezw. COS in der alkoholischen Kalilauge wird der Alkoholdampf des Restgases in der mit 20%iger Kalilauge gefüllten Pipette wieder ausgewaschen.

Vor der Absorption des Kohlenoxyds in der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung wird der Sauerstoff der in den Kapillaren des Orsat-Apparates befindlichen Luft und des zur Verdünnung (s. unten) zugefügten Stickstoffs in alkalischer Pyrogallol-Lösung (Pipette 4) und nach der Absorption des Kohlenoxyds die Ammoniakdämpfe in Schwefelsäure (Pipette 6) absorbiert.

Vor jeder endgültigen Ablesung wird das Restgas fünfmal in die mit 30%iger Natronlauge gefüllte Pipette gedrückt, sodaß dann jedes über Quecksilber abgesperrte Volumen v ccm unter Berücksichtigung des Dampfdruckes p der 30%igen Natronlauge bei der Zimmertemperatur t ° C leicht auf Trockenheit reduziert werden kann [31]).

Übersteigt die Gesamtabsorption 60 — 70 ccm, so wird zur besseren Durchspülung der Kapillaren vermittels des am Orsat-Apparat befindlichen Dreiwegehahnes mit Stickstoff soweit verdünnt, daß zum Schluß noch etwa 50 ccm Restgas übrig sind. Der Stickstoff wird

[31]) Der Sättigungsdruck der 30%igen Natronlauge wurde von Stock und Seelig bestimmt: Ber. 52, I, 678 (1919).

zweckmäßig vor der Zugabe in einer Waschflasche durch 30%ige Natronlauge geleitet und angefeuchtet.

Die Bestimmung von SO_2 und H_2S in einer abgemessenen Gasprobe geht nach bekannten Methoden in folgenden Stufen vor sich:

1. Oxydation von SO_2 und H_2S durch abgemessene n/10 Jodlösung und Titration des überschüssigen Jods gegen n/10 Thiosulfatlösung; der Jodverbrauch c ist der Summe $SO_2 + H_2S$ äquivalent.

2. Zugabe eines Überschusses von Kaliumjodid- und Kaliumjodatlösung zu der nach 1. mit Thiosulfat entfärbten Lösung und Titration der freigewordenen Jodmenge d gegen n/10 Thiosulfatlösung; d ist der nach 1. frei gewordenen Säure und damit der Summe $2\,SO_2 + H_2S$ äquivalent, entsprechend den Gleichungen:

$$H_2S + J_2 = 2\,HJ + S$$
$$SO_2 + J_2 + 2\,H_2O + 2\,KJ = 4\,HJ + K_2SO_4$$
$$6\,HJ + KJO_3 = 3\,J_2 + KJ + 3\,H_2O.$$

Aus c und d berechnet sich der Jodverbrauch für die Oxydation des Schwefelwasserstoffs (M_1) und des Schwefeldioxyds (M_2) in folgender Weise:

$M_1 = 2\,c - d$ ccm n/10 Jodlösung,
$M_2 = d - c$ ccm n/10 Jodlösung,

und aus M_1 und M_2 wird schließlich der H_2S-Gehalt N_{H_2S} und der SO_2-Gehalt N_{SO_2} nach den bekannten Formeln:

$$N_{H_2S} = M_1 \cdot 1{,}1 \cdot \frac{760 \cdot (273 + t)}{b \cdot 273} \text{ ccm}$$
$$N_{SO_2} = M_2 \cdot 1{,}1 \cdot \frac{760 \cdot (273 + t)}{b \cdot 273} \text{ ccm}$$

berechnet, worin b den Barometerstand in mm Hg und t die Zimmertemperatur in ° C bedeuten.

Zur Ausführung der Analyse wird eine Gasprobe von 100 ccm in die mit einer abgemessenen Menge n/10 Jodlösung und destilliertem Wasser gefüllte Pipette nach Anlage S. 16 gedrückt, bis das vorhandene SO_2 und H_2S völlig oxydiert ist. Zur Vermeidung von Joddampfverlusten wird dabei ein Gummibalg auf die freie Öffnung der Pipette gesetzt. Dann wird der Inhalt der Pipette in einem Erlenmeyerkolben gespült und wie oben angegeben titriert.

Am Geruch der Lösung und der Gasprobe wurde festgestellt, daß man besonders bei kleinem Jodüberschuß von weniger als 5 ccm n/10 Lösung das Gas zur vollständigen Oxydation des Schwefelwasserstoffs 15—20mal in die Pipette drücken muß, während die Oxydation des Schwefeldioxyds auch bei Gehalten von 50 ccm schon nach 5—10maligem Heben und Senken des Niveaurohres beendet ist. Daher wurde möglichst eine so große Jodmenge vorgelegt, daß nach beendeter Oxydation noch ein Überschuß von 10 bis 15 ccm n/10 Lösung vorhanden war.

Die Anwendung der Analysenmethode auf COShaltige Gase setzt voraus, daß das Kohlenoxysulfid während der Dauer der Analyse von der Jodlösung nicht oxydiert wird, was durch Blindversuche leicht zu bestätigen ist [32]).

Mit Hilfe der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Methode wurden die für die weiteren Untersuchungen nötigen Gasanalysen vorgenommen. Es ist klar, daß bei Gemischen, die neben SO_2 und H_2S nur die eine der beiden Komponenten CO_2 und COS enthalten, die Analyse in einer einzigen Probe auszuführen ist, indem der Rest des nicht von der wässerigen Jodlösung absorbierten CO_2- bezw. COS-Gehaltes in Natronlauge bezw. alkoholischer Kalilauge absorbiert wird, wodurch man volumetrisch die Summe $CO_2 + SO_2 + H_2S$ bezw. $COS + SO_2 + H_2S$ erhält.

Die Fehlerbreite der volumetrisch im Orsat-Apparat gefundenen Größen kann nach den unten angegebenen Analysenwerten von bekannten SO_2, COS-Gemischen zu $\pm$ 0,2 ccm angenommen werden, während die titrimetrisch gefundenen SO_2- und H_2S-Gehalte nicht mehr als $\pm$ 0,1 ccm von ihrer wahren Größe abweichen dürften. Bei Abwesenheit von CS_2 dauert eine Analyse etwa 30 Minuten.

Zur Demonstration der volumetrischen Bestimmung der Summe $CO_2 + SO_2 + H_2S$ und COS nebeneinander sind unten (S. 23) einige Analysenbeispiele von SO_2-COS-Gemischen bekannter Zusammensetzung angeführt.

Das Schwefeldioxyd wurde bei allen Untersuchungen einer mit flüssigem SO_2 gefüllten Stahlflasche entnommen und enthielt 99,2 bis 99,5 Vol.-Prozent SO_2 (durch Absorption in Kalilauge bestimmt).

---

[32]) Vergl. auch Treadwell: Lehrbuch der Analyt. Chem., Bd. 2 (1930), S. 656.

Die Darstellung des angewandten Kohlenoxysulfids erfolgte in vergrößertem Maßstabe nach einer von Klason[33]) und Hempel[34]) angegebenen Vorschrift und sei hier vorangestellt.

COS, das unter gewöhnlichen Bedingungen ein geruchloses Gas ist, nimmt in seinen physikalischen und chemischen Eigenschaften eine Mittelstellung zwischen CO_2 und CS_2 ein. Die wichtigsten physikalischen Daten sind:

Siedepunkt unter Atmosphärendruck: — 50,2 ° C (Stock);
Dampfdruck von flüssigem COS bei 22,8° C: 20,3 atm. (H. Meyer);
Kritische Temperatur: 102° C (H. Meyer);
Molvolumen bei 0° C und 760 mm Hg: 22,13 l. (Treadwell: Lehrbuch der analytischen Chem., Bd. 2, 1930, S. 654).

Mäßig konzentrierte Schwefelsäure (1 : 1) zersetzt konzentrierte Ammonrhodanidlösung unter Bildung von Ammoniumbisulfat und Kohlenoxysulfid nach den Gleichungen:

$$NH_4SCN + H_2SO_4 = HSCN + (NH_4)HSO_4$$
$$HSCN + H_2O + H_2SO_4 = COS + (NH_4)HSO_4;$$

als flüchtige Nebenprodukte entstehen dabei kleinere Mengen von CO_2, H_2S, HCN und CS_2. Davon wurden CO_2, H_2S und HCN unter einem gewissen COS-Verlust in konzentrierter Kalilauge ausgewaschen. Zur anschließenden Absorption des Schwefelkohlenstoffs und von restlichem H_2S ist nach Hempel eine Mischung von 9 Teilen Pyridin, 10 Teilen Nitrobenzol und 1 Teil Triäthylphosphin anzuwenden. Um den Gebrauch des höchst unangenehmen Triäthylphosphins möglichst einzuschränken, wurde das Gas nur in Nitrobenzol[35]) gewaschen und dafür bei der späteren Verwendung der letzte Anteil des flüssigen Kohlenoxysulfids, in dem sich der übrige Schwefelkohlenstoff angereichert hatte, verworfen (s. S. 22). Nach vollständiger Trocknung wurde das Kohlenoxysulfid in einer eisernen Druckflasche kondensiert und bei Raumtemperatur aufbewahrt. Im einzelnen wurde die Darstellung folgendermaßen ausgeführt:

In einem 10 l fassenden Rundkolben, der sich zur Regelung der Temperatur in einem Wasserbad befand, wurde zu einer Mischung von 2,6 l Wasser und 2,9 l konzentrierter Schwefelsäure in 9 Stunden durch einen Tropftrichter eine Lösung von 900 g Ammoniumrhodanid in 1,3 l Wasser in Anteilen von je 100 ccm gegeben. Der sich dabei

[33]) J. pr. (2) 36, 67 (1887).
[34]) Z. Ang. 1901, 865.
[35]) 1 Teil Nitrobenzol löst: 3 Teile COS, 2 Teile H_2S und 46 Teile CS_2 (Hempel l. c.).

entwickelnde COS-Strom wurde durch Variation der Wasserbadtemperatur zwischen 10 und 35° C und durch häufiges Umschütteln des Kolbens einigermaßen konstant gehalten. Das Gas wurde zunächst durch vier mit je 200 — 250 ccm etwa 35%iger Kalilauge und dann durch zwei mit Nitrobenzol gefüllte Waschflaschen geleitet, die zur Verminderung des Dampfdruckes mit Eis gekühlt wurden. In 2 Waschflaschen mit konzentrierter Schwefelsäure und einem mit P_2O_5 gefüllten Glasrohr wurde das Kohlenoxysulfid zuletzt getrocknet und in einer 500 ccm fassenden Druckflasche, die in Kohlensäureschnee gepackt war, kondensiert. In 9 Stunden wurden 401 g COS dargestellt, was einer Ausbeute von 56%, bezogen auf die angewandte Ammonrhodanitmenge, entspricht. Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Reaktionsmischung nicht erschöpft war. Außerdem wurde ein Erwärmen über 35° C zwecks Erzielung eines höheren Umsatzes absichtlich vermieden, da bei höherer Temperatur die Schwefelkohlenstoffbildung ansteigt.

Das flüssige Kohlenoxysulfid enthielt noch kleine Mengen an H_2S und CO_2, die die Kalilauge bei sehr heftiger Gasentwicklung nicht völlig ausgewaschen hatte; das Gas wurde daher vor der weiteren Verwendung noch durch 2 Waschflaschen mit 50%iger Kalilauge geleitet und dann in Schwefelsäure und über Phosphorpentoxyd wieder getrocknet.

Das so behandelte Gas war fast geruchlos, und erst die letzten Anteile (50 g: etwa ⅛ der jeweils dargestellten Menge) nahmen einen deutlichen Geruch nach Schwefelkohlenstoff an und wurden daher verworfen. Der COS- und Gesamtschwefelgehalt von 2 abgemessenen Gasproben wurde durch Absorption in 5%iger Kalilauge (s. oben, in einer Pipette nach Abbildung S. 16), Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd und Bestimmung des Schwefels als $BaSO_4$ analysiert.

Von je 100 ccm wurden 2mal 99,6 ccm in 5%iger Kalilauge absorbiert. Aus den in ⅛ der Lösung gefundenen e mg $BaSO_4$ errechnete sich dagegen ein COS-Gehalt von 99,7 bis 100,4 ccm, wie aus folgenden Zahlen ersichtlich ist:

	N_{COS}	e	t	b
1. Probe	100,2	196,0	18,5	752
	99,7	195,0	18,5	752
2. Probe	100,4	195,8	21,0	756
	99,8	194,6	21,0	756

Die Berechnung von N_{COS} erfolgte nach der Formel:

$$N_{COS} = 5 \cdot e \cdot 0{,}09475 \cdot \frac{760 \cdot (273 + t)}{b \cdot 273} \text{ ccm}^{36}),$$

worin t die Zimmertemperatur in ° C und b den Barometerstand in mm Hg bedeuten.

Die $COS - SO_2$ - Gemische für Analysenbeispiele wurden dadurch erhalten, daß die Komponenten nacheinander in der Hempelbürette (bei Vernachlässigung des Volumens der Kapillare von 0,13 ccm) abgenommen und das jeweilige Volumen abgelesen wurde. Zur Verdünnung wurde den Gemischen außerdem noch 38 bis 56 ccm „Bombenstickstoff" zugesetzt. Alle Teile waren über P_2O_5 getrocknet.

Die Gasproben von P ccm wurden in der beschriebenen Art (siehe S. 17) jeweils 5mal in die mit der 30%igen Natronlauge gefüllte Pipette gedrückt und jedesmal das Restvolumen Qx ccm abgelesen. Dieser Vorgang wurde 6mal wiederholt und die entsprechenden Differenzen dx waren dann die von Ablesung zu Ablesung absorbierten ccm. Der Vergleich der Zahlen dx zeigte das Restvolumen L_1 ccm nach beendeter SO_2-Absorption und die bis dahin absorbierte COS-Menge D ccm an.

Nach der 6. Ablesung wurde das Gas bis zur Volumenkonstanz in die alkoholische Kalilauge, dann in die 20%ige Kalilauge und zuletzt in die 30%ige Natronlauge gedrückt (Restvolumen: R_1 ccm). Das Restvolumen L_1 bezw. R_1 ccm wurde schließlich unter Berücksichtigung des Dampfdruckes p mm Hg der 30%igen Natronlauge bei t° C auf R bezw. L ccm trocknes Gas reduziert.

Aus den Zahlen P, L, D, R war dann zu berechnen:

1. Der SO_2-Gehalt $N_{SO_2} = (P - L) - D$ ccm;
2. die in der alkoholischen Kalilauge absorbierte COS-Menge $E = L - R$ ccm;
3. der COS-Gehalt $N_{COS} = E + D$ ccm;
4. der nicht absorbierte Rest $N_{N_2} = P - R$, entsprechend dem zugefügten Stickstoff.

Beispiel Nr. 1.

Angewandt: Eine Mischung von 19,3 ccm CO_2, 37,9 ccm COS und 41,3 ccm N_2, d. h. P = 98,5 ccm.

---

36) 22,13 l COS entsprechen 233,5 g $BaSO_4$ bei 760 mm Hg und 0° C.

Dampfdruck der 30%igen Natronlauge:

$p = 7{,}3$ mm Hg bei der Zimmertemperatur 17° C.

Absorption in der 30%igen Natronlauge:

P	Q_1	Q_2	Q_3	Q_4	Q_5	Q_6	
98,5	79,6	78,9	78,3	77,8	77,2	76,7	ccm

d_1	d_2	d_3	d_4	d_5	d_6	
18,9	0,7	0,6	0,5	0,6	0,5	ccm.

Beendigung der SO_2-Absorption bei dem Restvolumen ($L_1 = Q_2$) von 78,9 ccm, reduziert auf 78,1 ccm (L) trockenes Gas. Bis dahin wurden von der 30%igen Natronlauge $2 \cdot 0{,}55 = 1{,}1$ ccm COS (D) absorbiert.

$$N_{SO_2} = (98{,}5 - 78{,}1) - 1{,}1 = \mathbf{19{,}3\ ccm.}$$

COS-Absorption in der alkoholischen Kalilauge:

$R_1 = 41{,}9$ ccm; auf Trockenheit reduziert: $R = 41{,}5$ ccm;

$E = 78{,}1 - 41{,}5 = 36{,}6$ ccm;

$$N_{COS} = 36{,}6 + 1{,}1 = \mathbf{37{,}7\ ccm.}$$

Die Zahlen von 3 weiteren Beispielen sind tabellarisch zusammengestellt:

angewandt:

Nr.	SO_2	COS	N_2	P
2	18,1	42,0	38,0	98,1 ccm
3	20,1	10,3	55,3	85,7 ccm
4	40,2	15,9	41,2	97,3 ccm

Die SO_2-Absorption war immer nach der 2. Ablesung beendet (d. h. $L_1 = Q_2$); außerdem unterscheiden sich die Mittelwerte

$$\frac{d_3 + d_4 + d_5 + d_6}{4} = \frac{D}{2}$$

höchstens um 0,1 ccm von d_3, d_4, d_5 und d_6.

Es wurden erhalten

	t	P						gefunden			
Nr.	°C	mm Hg	L_1	L	D	R_1	R	E	N_{SO_2}	N_{COS}	N_{N_2}
2	20	8,8	79,6	78,7	71,2	38,6	38,1	40,6	18,2	41,8	38,1 ccm
3	20	8,8	66,3	65,5	0,4	56,4	55,7	9,8	19,8	10,2	55,7 ccm
4	22	10,0	57,1	56,3	0,6	41,2	40,7	15,6	40,4	16,2	40,7 ccm

2. Beschreibung und Ergebnisse der Versuche.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche galten dem Studium der Einwirkung von SO_2 auf Koks und der weiteren Umsetzung der entstandenen Gasgemische nach Verlassen der Koksschicht. Als Katalysator für die letzte Reaktion diente Bauxit (s. S. 29), der von Juschkewitsch und Mitarbeitern für die Reduktion von SO_2 mit CO und bei den Versuchen über die Gewinnung von Schwefel aus Röstgasen (8 - 13 Vol.-Prozente SO_2 enthaltend) verwandt wurde. Die Apparatur für die ersten Versuchsreihen wurde so gewählt, daß beide Prozesse — die Reduktion von SO_2 durch Koks und die Umsetzung der entstandenen Gasgemische unter der katalytischen Einwirkung von Bauxit — gleichzeitig in einer Apparatur vorgenommen werden konnten.

Bei den Versuchen wurde Schwefeldioxyd (aus einer Bombe mit Nadelventil) mit eingestellter Strömungsgeschwindigkeit durch eine auf über 1000° C erhitzte Koksschicht und das entstandene Gasgemisch anschließend durch eine auf 500 bis 650° C erhitzte Bauxitschicht geleitet. Die Strömungsgeschwindigkeit wurde dabei an einem geeichten Strömungsmesser nach Riesenfeld[37]) abgelesen und konnte bei einem Durchgange von 150 l/h auf Schwankungen von ± 3 l/h konstant gehalten werden.

Da der H_2O- und H_2-Gehalt des Kokses[38]) im Laufe eines Versuches stark zurückging, ohne jedoch ganz zu verschwinden, was aus den H_2S-Gehalten der Gasgemische zu schließen war, wurde zur Erzielung eines konstanteren Wasserdampfgehaltes das Schwefeldioxyd in 2 mit Wasser gefüllten Fritten-Waschflaschen, deren erste auf etwa 50° C erwärmt war, angefeuchtet.

Zum Studium der sich abspielenden Reaktionen wurden Analysenproben der Gasgemische nach Verlassen der Koksschicht und nach Verlassen der Bauxitschicht gleichzeitig abgenommen, wobei der Schwefeldampf durch mit Glaswolle und Watte gefüllte Vorstöße und der Wasserdampf in mit P_2O_5 gefüllten Glasrohren zurückgehalten wurden.

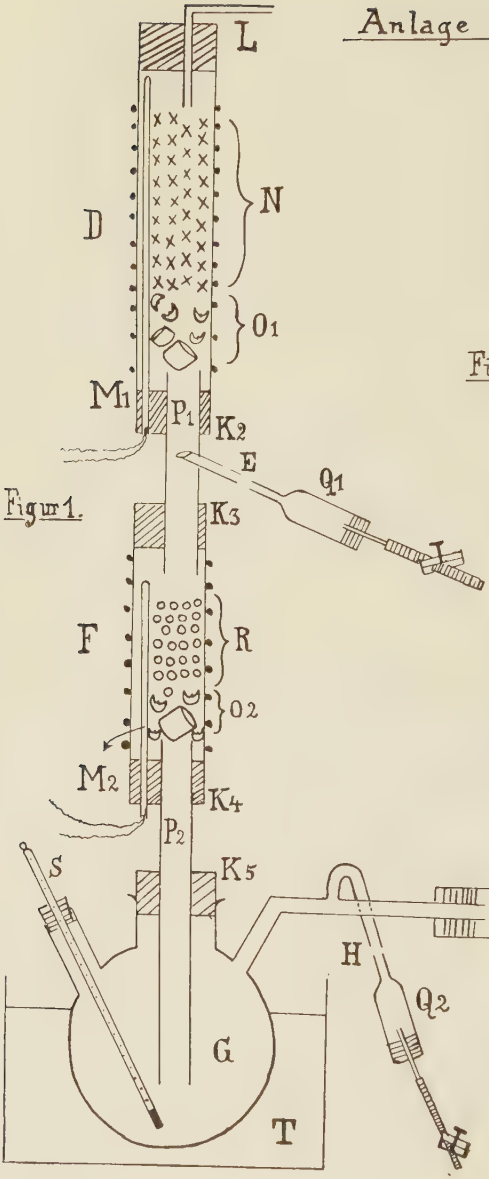
Die Anordnung des mit Koks gefüllten Ofens und der sich daran anschließenden Teile der Apparatur geht aus der schematischen Zeichnung, Figur 1 auf Anlage 1, hervor:

---

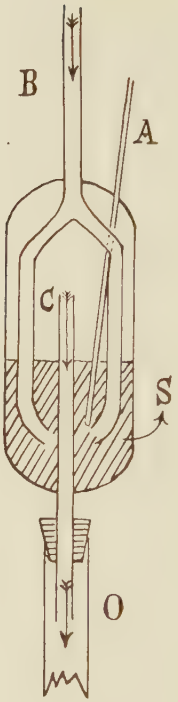
[37]) Chem. Ztg. 1918, 42, S. 510.

[38]) Es wurde ein vom Gaswerk Ost der Stadt Frankfurt a. M. gelieferter Koks benutzt.

Anlage 1.



Figur 1.



Figur 2.

Darin bedeuten:

D ein durch eine Cr-Ni-Drahtwicklung heizbares „Pythagoras-Rohr" von 55 mm l. W., gefüllt mit Koksstücken von 7 bis 12 mm Durchmesser;

E die Abnahmestelle für Gasproben „vor dem Katalysator";

F ein durch eine Cr-Ni-Drahtwicklung elektrisch heizbares „Pythagoras-Rohr" von 55 mm l. W., gefüllt mit Bauxitstücken von 4 bis 8 mm Durchmesser; Länge der Bauxitschicht = 15 cm;

G ein mit Glaswolle gefüllter Glaskolben, der zur Kondensation der Schwefeldämpfe diente und zum Flüssighalten des Schwefels in einem Ölbad auf 130 bis 150 ° C erhitzt wurde;

H die Abnahmestelle für Gasproben „nach dem Katalysator";

I ein Glasrohr zur Ableitung des Abgases.

Weitere Einzelteile von D — I sind:

K_1, K_2, K_3, K_4, K_5 durchbohrte Asbeststopfen, die mit Wasserglas und Säurekitt abgedichtet wurden;

L das Einleitungsrohr für Schwefeldioxyd;

M_1, M_2 Schutzrohre für Pt-PtRh-Thermoelemente;

N die Koksschicht;

O_1, O_2 3 — 5 cm hohe Schichten von Raschigringen und Sattelkörpern aus Porzellan, die zwischen den Rohrwänden z. T. eingeklemmt waren und ein Durchfallen der darüberliegenden Koks- bezw. Bauxitstückchen verhinderten;

P_1, P_2 „Pythagoras-Rohre" mit einer l. W. von 20 mm; in P_1 war ein kleines Loch eingemeisselt, durch welches das Rohr E, mit Säurekitt [39]) und Wasserglas angedichtet, führte. Auf die oberen Öffnungen von P_1 und P_2 war je 1 Porzellanring aufgelegt, um ein Durchfallen der darüberliegenden kleinen Sattelkörper zu verhindern.

Q_1, Q_2 Vorstöße, an denen die zur Analyse bestimmten Gasproben abgenommen wurden und die zum Zurückhalten von feinem Schwefelstaub mit Glaswolle und Watte gefüllt waren. Die sich anschließenden mit P_2O_5 gefüllten Glasrohre sind nicht gezeichnet.

R eine 15 cm hohe Bauxitschicht;

S ein Thermometer;

T ein Ölbad.

Der elektrische Strom der Widerstandsheizung wurde durch Schieberwiderstände eingestellt und mit Hilfe eines Ampèremeters kontrolliert. Die Temperatur der Koks- und Bauxitschicht konnte so auf $\pm$ 20° C konstant gehalten werden. Die Temperaturmessung erfolgte mit Hilfe von geeichten Pt-PtRH-Elementen, wobei die Fehlerbreite der Ablesungen an der Temperaturskala des Millivoltmeters 4° C betrug.

Nachdem der Koks, dessen Schichthöhe zu Beginn einer Versuchsreihe 40 cm betrug und der Bauxit auf die gewünschte Temperatur

[39]) Säurekitt „Höchst", bezogen von den Didierwerken in Biebrich.

erhitzt waren, wurde das Schwefeldioxyd mit einer bestimmten Strömungsgeschwindigkeit s in D eingeleitet. Während des Versuches hatte die Koksschicht ungefähr folgendes Temperaturgefälle: In der obersten Schicht 800° C, bis zur Mitte ansteigend auf 1130° C und bis zum unteren Ende wieder abfallend auf 950° C. Die Temperatur der Bauxitschicht betrug 500 bis 650° C.

Nach der Einwirkung des Kokses trat das entstandene Gasgemisch durch P_1 in die Bauxitschicht und nach der Umsetzung in den Kolben G ein, der zum Flüssighalten des kondensierten Schwefels in einem Ölbad erhitzt wurde. Der letzte Teil des Schwefels schlug sich erst in dem Rohr I nieder.

Aus den sich an die Vorstöße Q_1 und Q_2 anschließenden mit P_2O_5 gefüllten Glasrohren wurden paarweise je 250 ccm Gas in 2 Sammelröhren über Quecksilber abgenommen und daraus 2mal je 100 ccm zur Analyse in eine mit Quecksilber gefüllte Hempelbürette gedrückt. Zu diesem Zwecke befanden sich am oberen Ende der Sammelröhre hintereinander ein Zweiwege- und ein Dreiwegehahn (vgl. O_1 auf Anlage 3), mit deren Hilfe durch Ansaugen und Wegdrücken des Gases die Zuleitung vor der Abnahme durchspült und nach der Verbindung mit der Hempelbürette die Luft durch Hochdrücken des Quecksilbers vollständig verdrängt werden konnte. Da die mit Wasserglas und Säurekitt abgedichteten Stellen der Apparatur nicht absolut gedichtet waren, ließ es sich nicht vermeiden, daß gelegentlich einige ccm Luft mit in die Gasproben gelangten, besonders wenn sich eine Leitung mit flüssigem Schwefel zusetzte und bei der Abnahme stärker gesaugt werden mußte.

Bei den ersten Versuchen stellte sich heraus, daß sich die Zusammensetzung des unter der Einwirkung des Kokses entstandenen Gasgemisches während des Abbrennens der Koksschicht sehr stark in derselben Weise wie bei einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit verändert, was daraus zu erklären ist, daß der Koks an der heißesten Stelle abbrennt und die darüber liegende Schicht nicht genügend in die gebildeten Hohlräume nachrutscht. Die Gasproben vor und nach der Umsetzung an Bauxit mußten daher möglichst gleichzeitig abgenommen werden, andernfalls die Gasgemische bezüglich der Sauerstoff- und Kohlenstoffbilanz nicht mehr übereinstimmten [40]).

[40]) Die praktische Ausführung erfolgte mit Unterstützung durch die Herren Wegener und Buhlmann, für deren Hilfe ich an dieser Stelle bestens danke.

Für die weitere Umsetzung der durch die Einwirkung des Kokses entstandenen Gasgemische wurde ein ungarischer Bauxit von folgender Zusammensetzung [41]) verwandt:

Glühverlust:	18,26%
SiO_2	4,76%
TiO_2	3,68%
Fe_2O_3	24,19%
Al_2O_3	49,34%

Der Bauxit wurde vor dem Gebrauch zur Entfernung der Feuchtigkeit 2 Stunden lang bei etwa 1000° C geglüht. Während des ersten Versuches reagierte er (bei 500 bis 650° C) etwa eine Stunde lang mit dem übergeleiteten Gasgemisch und nahm eine schwarzgraue Farbe an. Es ist anzunehmen, daß sich dabei das Eisenoxyd mit dem Schwefel zu einer pyritähnlichen Verbindung umsetzte. Eine Analyse [41]) des „geschwefelten" Bauxitkatalysators ergab bezüglich des Eisen- und Schwefelgehaltes folgende Zusammensetzung:

Fe	15,80%
Gesamt-S	21,97%
Sulfid-S (als H_2S mit HCl austreibbar) . . .	1,36%
Elementarschwefel (in Schwefelkohlenstoff löslich)	5,07%
Daraus berechnet sich: gebundener Schwefel .	16,90%

Aus dieser Analyse berechnet sich das folgende Verhältnis der Atomzahlen von Eisen zu gebundenem Schwefel: Fe : S = 1 : 1,87 und es ist danach anzunehmen, daß das Eisen den Schwefel vorwiegend als FeS_2 und zu einem geringeren Teil als FeS gebunden enthält. Auf eine weitere Untersuchung dieser interessanten Verhältnisse konnte nicht eingegangen werden.

In den Tabellen Nr. 7 und Nr. 8 sind die Analysenresultate der Gasproben vor der Umsetzung an Bauxit mit römischen und die der gleichzeitig abgenommenen Gasproben nach der Umsetzung an Bauxit mit entsprechenden arabischen Ziffern numeriert. Die Gasproben zu den Analysenpaaren von jeder Tabelle wurden entsprechend ihrer Reihenfolge während des Abbrennens einer Koksfüllung abgenommen. Vor der Abnahme wurde gelegentlich mit Triäthylphosphin auf Anwesenheit von Schwefelkohlenstoff im Endgas geprüft (Anwesenheit mit (+), Abwesenheit mit (—) bezeichnet). Zu diesem Zwecke wurde eine Probe von etwa 50 ccm in einem Reagenzglas langsam durch

[41]) Die beiden Analysen wurden von anderer Seite im Analytischen Laboratorium der Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt a. M., ausgeführt.

eine Mischung von 0,5 ccm Triäthylphosphin mit 2,5 ccm absolutem Äther[42]) gesaugt. Zur Entfernung von SO_2 und H_2S wurde das Gas vorher durch einige ccm Jodlösung und anschließend zur Befreiung von mitgeführtem Joddampf durch einige ccm Thiosulfatlösung geleitet. Bei Anwesenheit von CS_2 schied sich in dem Reagenzglas das rote kristallisierte Anlagerungsprodukt von Schwefelkohlenstoff an Triäthylphosphin: $(C_2H_5)_3P \cdot CS_2$ ab.

In Tabelle Nr. 9 sind 3 weitere Analysenpaare angeführt, die bei einer anderen Temperaturverteilung der Koksschicht erhalten wurden. Die Schichthöhe des Kokses betrug bei diesen Versuchen 10 cm, das Temperaturgefälle bei XI etwa 1000 bis 1130° C, und bei XII und XIII etwa 1050 bis 1250° C. Bei diesen Versuchen war das Schwefeldioxyd nicht angefeuchtet.

Bei allen Versuchen wurde die Strömungsgeschwindigkeit des Schwefeldioxyds „nach dem Geruch" des Endgases eingestellt.

Tabelle Nr. 7.

Gaszusammensetzung in Vol.-Prozenten.

Nr.	s l/h	SO_2	H_2S	COS	CO	CO_2	CS_2	Rest	CS_2 berechnet s. S. 39
I	130	0,0	3,6	32,0	7,8	53,4	0,8	2,4	
1	„	0,0	3,9	39,0	0,8	52,0	(+) 1,5	2,8	5,3
II	165	2,4	2,2	15,4	4,4	72,8		2,8	
2	„	0,0	4,0	11,3	0,6	80,2	(—)	3,9	0,3
III	145	7,6	1,4	10,6	3,4	75,4		1,6	
3	„	1,8	2,3	0,8	0,2	92,5	(—)	2,4	0,002
IV	120	7,2	1,3	11,7	3,0	74,5		2,3	
4	„	1,8	2,3	1,2	0,2	91,7		2,8	0,002
V	120	13,9	0,2	8,9	2,7	72,4		1,9	
5	„	7,8	0,0	0,8	0,0	88,9		2,5	

[42]) Vergl. Rassow und Hoffmann: Journ. f. prakt. Chem. (1922) 104, S. 207.

Tabelle Nr. 8.

Gaszusammensetzung in Vol.-Prozenten.

Nr.	s l/h	SO_2	H_2S	COS	CO	CO_2	CS_2	Rest	CS_2 berechnet s. S. 39
VI	130	0,0	3,7	37,4	6,9	48,4	1,2	2,4	
6	„	0,0	4,5	43,2	0,7	47,5	(+) 1,7	2,4	7,3
VII	170	3,4	1,5	15,4	4,8	72,7	2	2,2	
7	„	0,1	3,6	11,0	0,7	81,9	(—)	2,7	0,3
VIII	150	7,3	1,4	10,5	3,0	75,3		2,5	
8	„	1,6	2,5	0,9	0,0	92,1		2,9	0,002
IX	110	7,5	1,7	11,8	3,0	74,6		1,4	
9	„	1,5	2,8	1,0	0,4	92,3		2,0	0,002
X	110	18,7	0,5	7,1	1,5	70,6		1,6	
10	„	14,5	0,0	0,3	0,0	82,2		3,0	

Tabelle Nr. 9.

Gaszusammensetzung in Vol.-Prozenten.

Nr.	s l/h	SO_2	H_2S	COS(+ CS_2)	CO	CO_2	Rest
XI	40	0	0,5	31,8	14,9	52,1	1,1
11	„	0	0,6	43,5	1,2	62,5	1,2
XII	60	0	0,9	28,1	21,8	46,6	2,6
12	„	0	1,3	41,9	1,7	52,0	2,1
XIII	70	0	0,3	25,0	17,1	55,3	2,3
13	„	0	0,5	31,9	1,5	64,0	2,1

Die Gasproben zu den Analysen in Tabelle Nr. 3 wurden vor und nach der Einwirkung des Bauxits im Abstand von 15 bis 20 Minuten während des Abbrennens der Koksschicht abgenommen, woraus die Differenzen der CO_2-Gehalte in den Analysenpaaren zu erklären sind.

Vor der Diskussion der in den Tabellen 7 bis 9 zusammengestellten Versuchsergebnisse sei noch eine weitere Versuchsreihe beschrieben, durch die zunächst einmal die Frage geklärt werden sollte, ob zwischen 450° C und 750° C ein deutlicher Unterschied bezüglich der Umsetzung von SO_2 mit CO und COS in dem durch die Reduktion von SO_2 durch Koks entstandenen Gasgemisch besteht. Es sei hier nur die Feststellung vorweggenommen, daß durch Einwirkung von SO_2 auf Koks direkt ein Gasgemisch zu erhalten ist, das neben CO_2 und Schwefeldampf (u. H_2S) einen SO_2-Gehalt (7 — 8 Vol.-Proz.) aufweist, der halb so groß ist (in Vol.-Teilen) als die Summe COS + CO, sodaß ein weiterer vollständiger Umsatz nach den beiden Gleichungen:

$$4\,COS + 2\,SO_2 = 4\,CO_2 + 3\,S_2 \text{ und}$$
$$4\,CO + 2\,SO_2 = 4\,CO_2 + S_2$$

erzielt werden kann (vgl. S. 12).

Da es nicht möglich ist, in der oben beschriebenen Apparatur einen gleichmäßigen Strom eines derartigen Gasgemisches auch nur für eine Zeitdauer von 15 Minuten zu erzeugen, wurde für diese Untersuchungen die folgende Versuchsanordnung gewählt:

In einen Gasometer mit Quecksilberverschluß wurden nacheinander CO_2, SO_2, COS und CO in solchen Mengen eingeleitet, daß das entstandene Gasgemisch aus etwa 70% CO_2, 10% SO_2, 8% CO und 12% COS bestand[43]). Dieses „Ausgangsgas" wurde dann zur Anfeuchtung bei Zimmertemperatur (20° C) durch 50 ccm einer wässerigen SO_2-Lösung und zur Beladung mit Schwefeldampf durch flüssigen Schwefel gedrückt und ging dann durch eine 6 cm hohe Schicht von Bauxit (3 — 5 mm ⌀), die in einem elektrischen Ofen erhitzt war. Nach der Umsetzung und der Kondensation des Schwefels wurde das „Endgas" in einem mit P_2O_5 gefüllten Rohr getrocknet und durchströmte dann ein 250 ccm fassendes Glasrohr, aus dem die Gasproben nach Ablauf des Versuches zur Analyse entnommen wurden.

Der Gasometer mit der Entnahmestelle für Gasproben des Ausgangsgases, der mit Bauxit gefüllte Kontaktofen und das Glasrohr mit der Entnahmestelle für Gasproben des Endgases sind an Hand

[43]) CO_2, SO_2 und CO wurden dabei in der im Handel erhältlichen Form aus Stahlflaschen entnommen.

der schematischen Zeichnung auf Anlage 3 (S. 45) ausführlich beschrieben.

Das zum Anfeuchten des Ausgangsgases verwandte Wasser enthielt 12 g SO_2/l (SO_2-Partialdruck bei 20° C = 73 mm Hg), um ein Auswaschen des Schwefeldioxyds zu verhindern.

Der flüssige Schwefel war auf 315 bis 320° C erhitzt [44]) und das bei dieser Temperatur mit Schwefeldampf beladene Gas hatte, abgesehen vom Wasserdampfgehalt, in gesättigtem Zustand annähernd die Zusammensetzung eines nach der Gleichung:

$$90\,SO_2 + 90\,C = 10\,SO_2 + 12\,COS + 8\,CO + 70\,CO_2 + 68/7\,S_7$$

entstandenen Gasgemisches [45]), d. h. entsprach etwa einer Zusammensetzung, wie sie auch bei der Einwirkung von Koks auf SO_2 entstehen kann (s. Tabelle Nr. 7 und Nr. 8). Die Beladung mit Schwefeldampf wurde in folgender Weise ausgeführt:

Das in Figur 2 auf Anlage 1 im Querschnitt gezeichnete birnenförmige Gefäß aus Jenaer Glas war zur Hälfte mit Schwefel gefüllt und wurde in einem Rohr mit Widerstandswicklung elektrisch erhitzt, wobei die Temperatur in dem eingeschmolzenen unten geschlossenen Glasrohr A mit einem Pt-PtRh-Element gemessen wurde. Durch Asbest war das Gefäß so abgedeckt, daß die Temperatur des Schwefels 310 bis 320° C betrug und bis zum oberen Ende des Gefäßes auf etwa 340° C anstieg.

Das aufzuladende Gas trat durch das gabelförmig geteilte Rohr B ein, ging durch den flüssigen Schwefel S und gelangte durch das Rohr C unmittelbar in den mit Bauxit gefüllten Ofen. Zu diesem Zwecke führte das Rohr C, mit Wasserglas und „Säurekitt" abgedichtet, durch einen Asbeststopfen in den oberen Teil des Kontaktofens O, der so heiß war (über 350° C), daß keine Schwefelkondensation mehr erfolgte.

Die Strömungsgeschwindigkeit des Ausgangsgases betrug bei allen Versuchen 9 bis 11 l/h. Die Bauxitschicht hatte ein Temperaturgefälle von ± 10° C. Die Temperatur wurde mit Hilfe der Stromstärke des Heizstromes, dessen Größe durch Eichversuche ermittelt war, eingestellt.

In der folgenden Tabelle Nr. 10 sind die Analysen des „Ausgangsgases" und des „Endgases" zusammengestellt.

[44]) Der Dampfdruck des Schwefels beträgt bei 315° C 62 mm Hg und bei 320° C 68 mm Hg; die mittlere Atomzahl des Schwefeldampfmoleküls beträgt bei 310 bis 325° C 7,2 (vgl. Anlage 2, Seite 34).

[45]) Bei einem Gesamtdruck von 760 mm Hg beträgt der Partialdruck des Schwefeldampfes in diesem Gasgemisch 67,3 mm Hg.

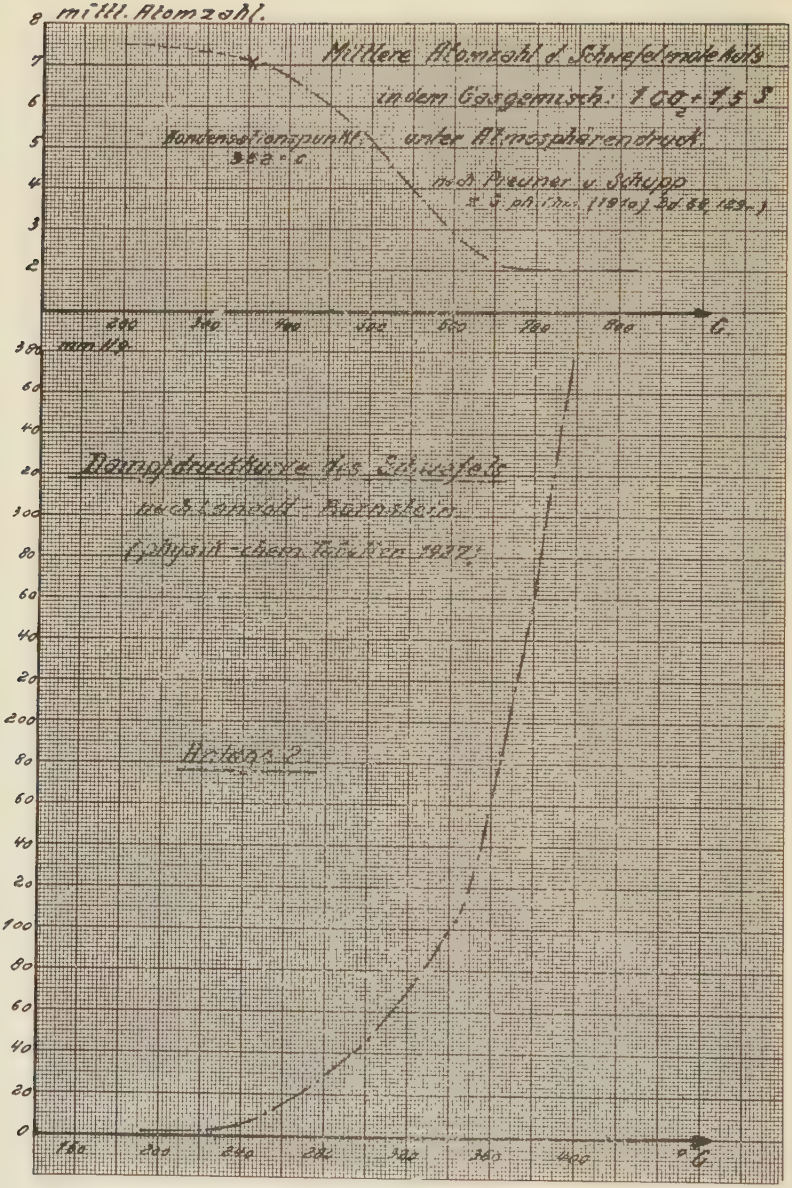

mittl. Atomzahl.
Mittlere Atomzahl d. Schwefelmoleküls
in dem Gasgemisch: 1 CO2 + 1,5 S
Kondensationspunkt unter Atmosphärendruck
nach Preuner u. Schupp
Dampfdruckkurve des Schwefels
nach Landolt-Bornstein
(physik.-chem. Tabellen 1927)
Anlage 2
mm Hg
°C

Tabelle Nr. 10.

Es bedeuten: H: Stromstärke des Heizstromes in Ampère,
M: durchgeleitete Gasmenge in ccm, t: Temperatur des Kontaktraumes in °C,
s: Strömungsgeschwindigkeit in l/h, z: Zeit des Durchganges.

						Ausgangsgas in Vol.-%					Endgas in Vol.-%					
Nr.	H	t	M	z	s	CO_2	SO_2	COS	CO	Rest	CO_2	SO_2	H_2S	COS	CO	Rest
14	4,38	750	4950	33′	9,1	66,9	9,8	12,3	8,4	2,6	89,9	3,0	1,9	3,6	0,4	1,2
15	4,38	750	5225	30′	10,5	66,0	11,0	11,8	8,0	3,2	90,8	2,9	1,3	3,2	0,3	1.5
16	4,38	750	5275	32′	9,8	66,8	10,4	11,3	8,1	3,4	88,4	4,0	1,1	3,5	0,6	2,4
17	2,98	450	5100	32′	9,7	67,2	9,7	11,9	7,8	3,4	96,1	0,3	1,5	0,6	0	1,5
18	2,98	450	5150	31′	10,1	64,8	10,9	13,1	8,4	2,8	94,3	1,3	1,0	1,1	0	2,3
19	2,98	450	5275	34′	9,3	66,5	10,1	12,4	8,2	2,8	95,6	0,5	1,2	0,7	0	2,0
20	4,38	750	5175	32′	9,8	66,6	9,6	12,6	8,5	2,7	71,5	8,0	1,6	14,0	3,0	1,9
21	4,38	750	5250	30′	10,4	65,4	11,1	12,9	8,3	2,3	69,6	9,6	1,3	15,2	2,5	1,8

Die Versuche Nr. 14 bis 19 wurden mit Bauxit als Katalysator ausgeführt. Der Versuch Nr. 20 mit Schamottestückchen (3 — 5 mm ⌀), aus den Scherben eines gebräuchlichen Schamottetiegels und der Versuch Nr. 21 mit Quarz (3 — 5 mm ⌀).

3. Diskussion der Versuchsergebnisse.

Die im vorangehenden Abschnitte mitgeteilten Versuchsresultate geben ein Bild von dem bei der Einwirkung von SO_2 auf Koks und bei der weiteren Umsetzung des entstandenen Gasgemisches sich abspielenden Reaktionen.

Aus der Zusammensetzung der Gasgemische nach Abscheidung des Schwefels lassen sich die zu den analysierten 100 ccm gehörenden N_{S_2} ccm S_2 berechnen nach der Formel:

$$N_{S_2} + (^1/_2 N_{CO_2} + ^1/_4 N_{CO} + ^1/_4 N_{COS} - ^1/_4 N_{H_2S}) - (N_{CS_2} + ^1/_2 N_{COS} + ^1/_2 N_{H_2S}) \text{ ccm}$$

und nach Multiplikation aller Komponenten N_i mit dem Faktor:

$$F = \frac{100}{N_{SO_2} + N_{H_2S} + N_{CO_2} + N_{COS} + N_{CO} + N_{CS_2} + N_{S_2}}$$

ist dann die Zusammensetzung des Gasgemisches (ohne H_2O) in Vol.-% vor Abscheidung des Schwefels zu erhalten[46]). Für die folgende Besprechung der Versuchsergebnisse ist jedoch eine solche Umrechnung der Tabellen Nr. 7 bis Nr. 10 nicht notwendig.

Die Analysen der vor der Einwirkung des Bauxits abgenommenen Gasproben zeigen zunächst im Vergleich mit den berechneten Gleichgewichtsmischungen (Tabelle Nr. 5, S. 11), daß auch dann, wenn kein SO_2 mehr auftritt (Analysen Nr. I, VI, XI, XII und XIII), ein Gleichgewichtszustand bei der Einwirkung des Kokses nicht erreicht war. Ebenso war die Schwefelkohlenstoffbildung nicht vollständig (Analysen Nr. I und VI; bei XI, XII und XIII wurde nur die Summe COS + CS_2 bestimmt). Auffallend ist dagegen der nach den Berechnungen viel zu hohe COS-Gehalt der Gasgemische, der den CO-Gehalt in allen Fällen sogar übertrifft.

Die Bildung von H_2S ist auf die Einwirkung von H_2O und H_2 auf Schwefeldampf, COS und CS_2 zurückzuführen, entsprechend den folgenden Gleichungen:

$$H_2O + COS = H_2S + CO_2$$
$$2\,H_2O + CS_2 = 2\,H_2S + CO_2 \quad [47])$$
$$2\,H_2 + S_2 = 2\,H_2S \quad [48])$$

[46]) Die Bildung von S_6- und S_8-Molekülen ist dabei nicht berücksichtigt.
[47]) Vergl.: Terres und Wesemann, Angew. Chem. 45, 795 (1932).
[48]) Vergl. Preuner und Schupp Z. S. ph. Ch. (1910), 68, S. 167.

und zeigt, daß der größte Teil des Wasserdampfes sich zu H_2S umgesetzt hatte [49]).

Es ist anzunehmen, daß der nach Absorption des Kohlenoxyds verbliebene Rest zu einem geringen Teil aus Wasserstoff bestand (entstanden nach: $H_2O + C = H_2 + CO$). Zur Bestimmung wurden einige Proben nach Absorption von CO_2, SO_2, H_2S, COS, CS_2 und CO mit Luft vermischt, über glühenden Platinasbest geleitet und die Volumenabnahme nach Kondensation des Wasserdampfes gemessen. Der daraus berechnete H_2-Gehalt betrug immer weniger als 0,7 %.

Die Größe der Strömungsgeschwindigkeit hat nur einen relativen Wert, da die Koksschicht während der Versuche in unkontrollierbarer Weise abbrannte.

Der Vergleich der Analysen I mit II bezw. VI mit VII zeigt, daß eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit um ¼ bis ⅓ eine starke Verminderung der COS- und CO-Bildung bewirkt.

Vor der Probeentnahme zu den Analysen III und IV bezw. VII und IX wurde die Strömungsgeschwindigkeit so eingestellt, daß der SO_2-Geruch des Endgases neben den anderen Bestandteilen nur „schwach" zu erkennen war. Um also dieselbe Reduktionswirkung mit einer zum Teil schon abgebrannten Koksschicht zu erzielen, mußte die Strömungsgeschwindigkeit verringert werden. Wurden dagegen die Gasproben bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit während des Abbrennens der Koksschicht nacheinander abgenommen (IV und V bezw. IX und X), so stieg die Menge des unreduzierten Schwefeldioxyds an, während die Bildung von COS und CO weiter zurückging.

Dieses Ergebnis bestätigt das auf Seite 7 angegebene Schema der sich bei Einwirkung von SO_2 auf Koks abspielenden Reaktionen, und es zeigt sich außerdem, daß die primäre Umsetzung nach der Gleichung:

$$2\,SO_2 + 2\,C = CO_2 + S_2$$

schneller verläuft als die Bildung von CO und CS_2 nach den Gleichungen:

$$CO_2 + C = 2\,CO$$

und

$$S_2 + C = CS_2.$$

Für eine weitere vollständige Umsetzung zu CO_2 und Schwefel ist schließlich noch die Tatsache wichtig, daß bei entsprechender Berührungszeit von SO_2 und Koks ein Gasgemisch zu erhalten ist, dessen

[49]) Ein bei 25 ° C mit Wasserdampf gesättigtes SO_2-Gas enthält 3,1 Vol.-% H_2O, zu dem noch der H_2O-H_2-Gehalt des Kokses hinzukommt.

Gehalt an SO_2 halb so groß ist wie die Summe COS + CO (Analysen Nr. III, IV, VIII, IX).

Eine Erklärung für den nach den Berechnungen viel zu großen COS-Gehalt der Gasgemische ist auf Grund des Vergleiches der Analysen Nr. I und VI mit den Analysen Nr. XI, XII und XIII möglich; denn die letzten drei Analysen weisen ein beträchtlich kleineres Verhältnis COS : CO auf (etwa 25,0 : 17,1 bei XII, gegenüber 37,4 : 6,9 bei VI), während die Summe COS + CO bei allen Analysen nicht wesentlich verschieden 40 bis 50 Vol.-% beträgt.

Das unterscheidende Moment bei den zu XI, XII und XIII gehörenden Gasgemischen liegt aber darin, daß diese nach Verlassen der Koksschicht (N) und der darunter liegenden Schicht von Sattelkörpern und Porzellanringen (O_1) bei einer etwa 100° C höheren Temperatur in das Rohr P_1 (s. Anlage 1, Figur 1) eintraten und dann in etwa der gleichen Zeit während der Gasentnahme auf Zimmertemperatur abgeschreckt wurden. Es war nicht notwendig, auf eine weitere Untersuchung dieser Verhältnisse einzugehen, da Stock und Mitarbeiter in ihren grundlegenden Versuchen [50]) festgestellt hatten, daß es praktisch unmöglich ist, das bei hoher Temperatur in CO und S_2 zerfallende COS ohne eine gewisse Rückbildung auf die Temperatur des flüssigen Schwefels abzuschrecken. So wurde bei ihren Versuchen das Verhältnis COS : CO im Reaktionsgemisch bei Anwendung einer entsprechend dünnen Kapillare selbst bei schnellerer Abschreckung als $^1/_{100}$ Sek. (von 950° C auf 130° C) noch kleiner [51]).

Danach ist also anzunehmen, daß die COS-Bildung hauptsächlich erst nach Verlassen der Koksschicht beim Abkühlen des Gasgemisches auf tiefere Temperaturen, bei denen die Zersetzung des Kohlenoxysulfides (vergl. Tabelle 4) nur gering ist, erfolgt.

Zur Erläuterung sei die Analyse I im Vergleich mit der „wahren Zusammensetzung" der Gasprobe bei 950° C angeführt. Die analysierte Gasprobe Nr. Ia entspricht einem Gleichgewichtszustand zwischen CO, S_2 und COS bei etwa 750° C; Ib gibt die auf das Gleichgewicht bei 950° C umgerechnete Zusammensetzung nach Kondensation des Schwefels an. Die Umrechnung erfolgte mit Hilfe der von Stock, Siecke und Pohland angegebenen Konstante:

$$K_p = \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{S_2}}{P_{COS}^2} = 8{,}16$$

[50]) Ber. 52 I (1919) 681 ff.
[51]) Ber. 52 I (1919) 690 ff.

Gaszusammensetzung bei 950° C.

	Nr.	SO_2	H_2S	COS	CO	CO_2	CS_2	Rest
analysiert:	Ia	0	3,6	32,0	7,8	53,4	0,8	2,4
berechnet:	Ib	0	3,6	8,5	31,5	53,4	0,8	2,4

Die Umsetzung der an Koks entstandenen Gasgemische unter der Einwirkung des Bauxitkatalysators kann nach den folgenden Gleichungen verlaufen:

1. $4\,COS + 2\,SO_2 = 4\,CO_2 + 3\,S_2$,
2. $4\,CO + 2\,SO_2 = 4\,CO_2 + S_2$,
3. $2\,CO + S_2 = 2\,COS$,
4. $2\,COS = CS_2 + CO_2$.

Das Verschwinden des SO_2- bezw. COS- und CO-Gehaltes und die entsprechende Erhöhung der CO_2-Menge (Tabellen Nr. 7 bis Nr. 8) — auch dann, wenn die Komponenten ungefähr im stöchiometrischen Verhältnis vorlagen (Analysenpaare Nr. III 3, IV 4, VIII 8 und IX 9 Rückgang bis unter 2 Vol.-%) —, entspricht zunächst qualitativ dem theoretisch zu erwartenden Umsatz nach den Gleichungen 1. und 2. (s. S. 12) und zeigt in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Juschkewitsch die gute Wirksamkeit von Bauxit bei 500 bis 650° C.

Die fast vollständige Umsetzung des nicht durch SO_2 oxydierten Kohlenoxyds zu Kohlenoxysulfid nach Gleichung 3. (besonders in den Analysenpaaren Nr. I 1 und VI 6) ist entsprechend dem über den COS-Zerfall Gesagten klar.

Die CS_2-Bildung gemäß Gleichung 4, die nach Stock[52]) langsamer als der „CO-Zerfall" des Kohlenoxysulfids vor sich geht, war nur gering und unvollständig. Zum Vergleich sind in der letzten Rubrik der Tabellen Nr. 7 — 8 die berechneten CS_2-Werte, die bei 600° C mit den analysierten COS- und CO_2-Mengen im Gleichgewicht stehen müßten, angegeben und es ist daraus auch zu ersehen, daß bei Anwesenheit von SO_2 im Endgas die CS_2-Bildung zu vernachlässigen ist (s. S. 12).

Hinsichtlich des H_2S-Gehaltes ist festzustellen, daß unter der Einwirkung von Bauxit noch eine zusätzliche H_2S-Bildung — wohl durch weitere Umsetzung von COS mit Wasserdampf — erfolgte, auch bei Gegenwart von 1,5 bis 1,8 Vol.-% SO_2 im Endgas (III 3, IV 4, VIII 8, IX 9).

[52]) Ber. 57 I (1924) S. 719.

Die Umsetzung zwischen SO_2 und H_2S nach der Gleichung:

$$2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S_2$$

macht sich jedoch erst bei höherem SO_2-Überschuß (V 5, X 10) bemerkbar [53]).

Die Versuche mit „künstlich zusammengestellten" Gasgemischen wurden ausgeführt, um zunächst einmal festzustellen, ob zwischen 450° C und 750° C unter Einwirkung des Bauxitkatalysators bei gleicher Strömungsgeschwindigkeit ein deutlicher Unterschied hinsichtlich der zu CO_2 und Schwefel umgesetzten Menge an COS, CO und SO_2 vorhanden ist. Zum Vergleich mit der Wirkung des Bauxits wurde außerdem noch je ein Versuch bei 750° C unter sonst gleichen Bedingungen mit Schamotte und Quarz als zwei Vertretern von chemisch indifferenteren Stoffen ausgeführt (Analysen Nr. 20 und 21).

Die Analysen Nr. 14 bis 19 zeigen qualitativ dasselbe Bild wie die vorangehenden, jedoch weisen die Endgase nach der Umsetzung bei 750° C einen durchschnittlich um 2 — 3 Vol.-% höheren Gehalt an SO_2 und COS auf als die Endgase nach der Umsetzung bei 450° C. Da nicht anzunehmen ist, daß bei 750° C die Reaktionsgeschwindigkeit an Bauxit kleiner ist als bei 450° C, kann aus diesen Versuchen auf eine Temperaturabhängigkeit der Umsetzung geschlossen werden, die deutlich größer ist, als nach den Berechnungen und Versuchen von Juschkewitsch (s. S. 9) zu erwarten war.

Die beiden Versuche der Umsetzung an Schamotte und Quarz sind in zweierlei Hinsicht bemerkenswert:

1. zeigt der geringe Umsatz im Verhältnis zu dem entsprechenden an Bauxit, daß die Reaktion zwischen COS, CO und SO_2 offenbar durch Katalysatoren stark beschleunigt wird, und

2. läßt die Erhöhung des COS-Gehaltes und die starke Verminderung des CO-Gehaltes nach der Umsetzung deutlich erkennen, daß die Bildung von COS aus CO und Schwefeldampf auch bei Gegenwart von Schwefeldioxyd sehr viel rascher verläuft als die Oxydation von COS und CO durch SO_2. Diese Tatsache ist eine weitere Bestätigung für die oben hinsichtlich der COS-Bildung gemachte Annahme.

Im Anschluß an diese Ergebnisse wurde im nächsten Hauptteil die Umsetzung von COS mit SO_2 im Temperaturgebiet von 400 bis 950° C untersucht. Diese Reaktion spielt nach den gewonnenen Erfahrungen bei der Darstellung von Schwefel aus Schwefeldioxyd eine wichtige

[53]) Vgl. Grünert: Journ. f. prakt. Chem. 122 (1929) S. 21 ff und Juschkewitsch: Journ. f. Chem. Ind. (russ.) (1932), 9, S. 17 — 26 (s. C. 1934, I, 2535).

Rolle, da sich das bei der Einwirkung von SO_2 auf Koks bei Temperaturen über 1000° C vorwiegend gebildete Kohlenoxyd beim Abkühlen der Gasgemische auf den Taupunkt des Schwefels mit großer Reaktionsgeschwindigkeit zu Kohlenoxysulfid umsetzt.

II. Die Umsetzung von Kohlenoxysulfid mit Schwefeldioxyd im Temperaturbereich von 400° C bis 950° C.

Nach vollständiger Umsetzung eines Gemisches von COS und SO_2 ist nach den einleitenden Ausführungen (s. S. 11) ein Endgas zu erwarten, in dem die Komponenten CO_2, S_2, SO_2, CO, COS und CS_2 miteinander im Gleichgewicht stehen, wobei die Bildung von CS_2 bei Gegenwart von SO_2 zu vernachlässigen ist (s. S. 13). Es war damit zu rechnen, daß bei diesen mit strömenden Gasen auszuführenden Versuchen während des Abkühlens der Reaktionsgemische auf Zimmertemperatur eine Rückbildung von COS erfolgen und das analytisch gefundene Mengenverhältnis COS : CO nicht der wahren Zusammensetzung bei der Reaktionstemperatur entsprechen würde. Da es nach den Untersuchungen von Stock (s. oben) praktisch unmöglich ist, Gemische, die CO und Schwefeldampf enthalten, von hohen Temperaturen ohne jede COS-Bildung auf Zimmertemperatur abzuschrecken und da andererseits die Umsetzung von COS und CO mit SO_2 an chemisch indifferenteren Stoffen wie Quarz und Schamotte im Verhältnis zu dem angewandten Bauxitkatalysator nur langsam erfolgt (s. S. 40), wurde auf ein schnelles Abschrecken ganz verzichtet und dafür zur Erweiterung der gewonnenen Resultate noch eine Reihe von Parallelversuchen mit Gemischen von CO und SO_2 und Gegenversuche ausgehend von CO_2 und Schwefeldampf ausgeführt.

Es folgt zunächst die Beschreibung der Versuche und im letzten Abschnitt anschließend die Diskussion der Ergebnisse.

1. Versuche mit Gemischen von Kohlenoxysulfid und Schwefeldioxyd.

Die in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche wurden mit Gemischen von COS und SO_2 ausgeführt, die die Komponenten möglichst im stöchiometrischen Verhältnis 2 : 1 enthielten. Das Ausgangsgas wurde bei verschiedenen Temperaturen über den elektrisch geheizten Bauxitkatalysator geleitet, und das Endgas nach Abscheidung des Schwefels analysiert. Durch Variation der Strömungsgeschwindigkeit wurde festgestellt, ob bei der Umsetzung ein Gleichgewichtszustand erreicht war.

Bei der ersten Versuchsreihe (von 350 bis 650° C) wurde das COS-SO_2-Gemisch mit Stickstoff soweit verdünnt, daß das Ausgangsgas aus etwa 40% COS, 20% SO_2 und 40% N_2 bestand. Da nach vollständiger Umsetzung zu CO_2 und Schwefel daraus ein Endgas entsteht, aus dem sich bei 320°C der Schwefeldampf zu kondensieren beginnt (Partialdruck = Sättigungsdruck), wurde für einen Versuch bei 300° C ein Gasgemisch von etwa 24% COS, 12% SO_2 und 64% N_2 benutzt („S-Kondensationstemperatur": 294° C), um zu verhindern, daß sich die Oberfläche des Bauxitkatalysators mit flüssigem Schwefel verklebte. Für die zweite Versuchsreihe im Temperaturgebiet von 650 bis 950° C wurden unverdünnte Gasgemische verwandt.

Die Korngröße des Bauxitkatalysators betrug 3 bis 6 mm ⌀ (erste Versuchsreihe) bezw. 2 bis 3 mm ⌀ (zweite Versuchsreihe) und der gefüllte Kontaktraum 20 ccm bezw. 30 ccm.

Die für die Versuche verwandte Apparatur ist auf Anlage 3 schematisch gezeichnet:

Es bedeutet:

A ein 6,2 l fassender Gasometer mit beweglicher Glocke aus Eisen und mit Quecksilberverschluß. Zum Beschweren mit Gewichtsstücken war auf die Glocke ein Dreifuß mit Teller aufgeschweißt; die Führung der Glocke erfolgte durch 3 mit Stahlfedern auf den äußeren Zylinder symmetrisch aufgeschraubte Rollen, die über dem Quecksilberspiegel durch einen Schlitz auf die Außenwand der Glocke drückten und diese in vertikaler Lage hielten.

B ein Ventil, durch welches die Gase in den Gasometer eingeleitet wurden.

C ein Nadelventil, mit dessen Hilfe die Strömungsgeschwindigkeit des ausströmenden Gases reguliert wurde.

D eine Skala zur Ablesung des Standes der Gasometerfüllung.

E eine mit Quecksilber gefüllte Hempelbürette mit Niveaurohr, in der die zur Analyse bestimmten Gasproben abgenommen wurden. Inhalt der Bürette 100 ccm; Ablesegenauigkeit bis auf 0,1 ccm.

F eine kleine mit Paraffinöl gefüllte Waschflasche.

G ein Strömungsmesser nach Riesenfeld mit Quecksilberfüllung.

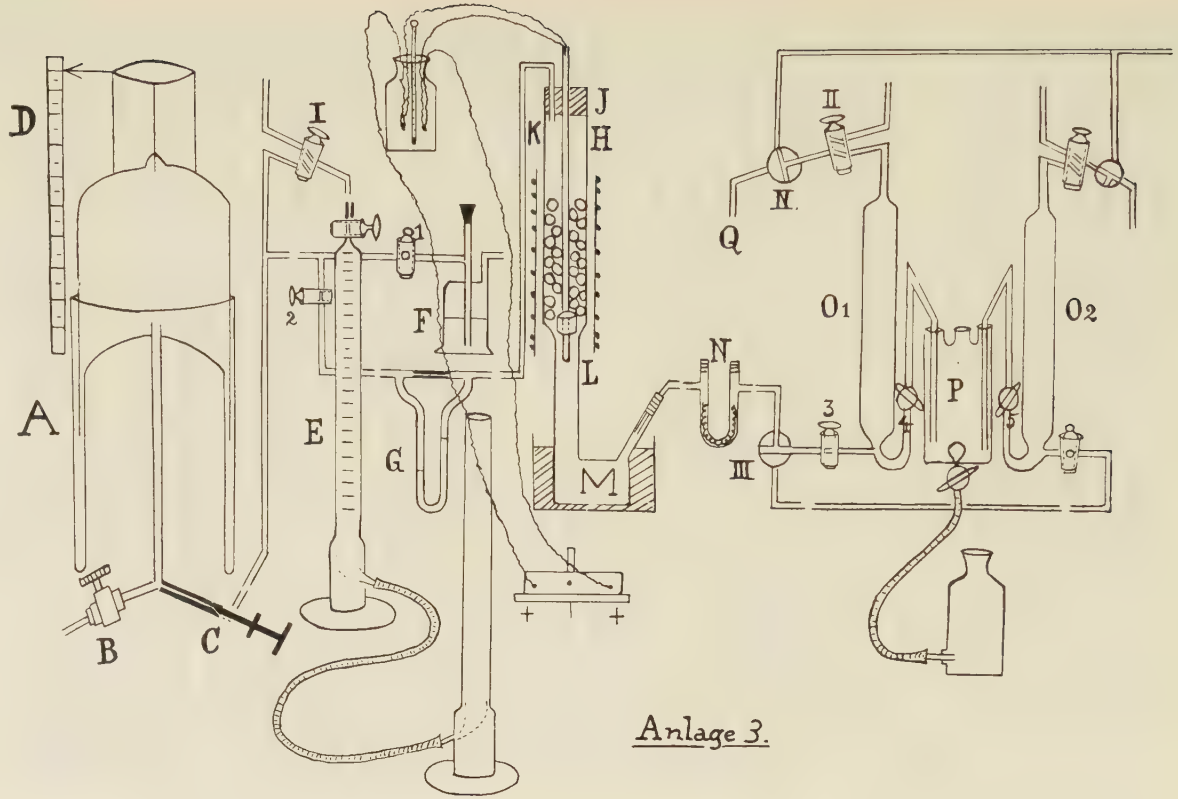
H ein mit Bauxit gefülltes Rohr aus schwer schmelzbarem Glas (22 mm l. W.).

I ein durchbohrter Asbeststopfen mit Wasserglas und Säurekitt abgedichtet; bei den Versuchen bis 650° C war das obere Ende des Rohres H infolge der Asbestisolierung so kalt, daß ein Gummistopfen verwandt wurde.

K ein Thermoschutzrohr, in welchem die Temperatur der Bauxitschicht gemessen wurde.

L ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas von 10 mm l. W., das an H angeschmolzen war. Auf dem oberen Ende lag ein Porzellanring durch welchen das Thermoschutzrohr K hindurchführte und der ein Durchfallen des darüberliegenden Bauxits verhinderte.

M ein an L angeschmolzenes Rohrstück, das zur Kondensation des Schwefeldampfes mit Glaswolle gefüllt war und zum Flüssighalten des Schwefels in einem Ölbad erhitzt wurde.



Anlage 3.

Bei den Versuchen über 650° C waren H und L Pythagoras-Rohre, die mit Wasserglas und Säurekitt abgedichtet, durch einen Asbeststopfen verbunden waren. L führte in diesem Falle durch einen Asbeststopfen in einen mit Glaswolle gefüllten Glaskolben entsprechend P_1 in Fig. 2 auf Anlage 1.

N ein mit Watte gefülltes U-Rohr zum Zurückhalten von feinem Schwefelstaub.

O_1 bezw. O_2 ein 250 ccm fassendes Glasrohr, das während der Versuche von dem „Endgas" durchströmt wurde.

P eine mit Quecksilber gefüllte Flasche, die bei geöffnetem Hahn 4 bezw. 5 mit O_1 bezw. O_2 kommunizierte.

Q die Abnahmestelle für Gasproben des „Endgases".

I, II Zweiwegehähne.

III, IV Dreiwegehähne.

Weitere Einzelheiten sind aus der Zeichnung auf Anlage 3 ersichtlich.

Zur Herstellung der verwandten Gasgemische wurden in den Gasometer nacheinander N_2 [54]), SO_2 und COS durch B eingeleitet, wobei die Mengen an der Skala D abgelesen wurden. 1 mm der Skala entsprach etwa 35 ccm, sodaß bei vollständiger Füllung von 6,2 l die einzelnen Komponenten bis auf ± 0,6 Vol.-% genau gemischt werden konnten. Zur vollständigen Diffusion wurde das Gas über Nacht stehen gelassen.

Die Gasentnahme wurde nach Beschweren der Gasometerglocke durch das Nadelventil C reguliert, und die abgenommenen Gasmengen nach gewissen Zeitabständen durch Ablesung des Gasometerstandes an der Skala B und der dazu gehörenden Eichkurve bestimmt. Bei der Durchgangsgeschwindigkeit von 0,5 bis 1 l/h wurde außerdem zur Kontrolle ein Strömungsmesser (G) benutzt. Die Strömungsgeschwindigkeit konnte so bei gelegentlichem Nachregulieren auf ± 10 bis 15% konstant gehalten werden.

Die Probeentnahme der Ausgangsmischung erfolgte mit der Bürette E durch Hahn 1, während ein geringer Teil des Gases bei geschlossenem Hahn 2 zur Kontrolle durch die Waschflasche F strömte. Zum Durchspülen der Rohrleitung wurden zuerst etwa 80 ccm angesaugt und nach Umstellung von Hahn I weggedrückt.

Während des Versuches ging das Gas durch Hahn 2 (und den Strömungsmesser G) in das mit Bauxit gefüllte Rohr H. Nach der Umsetzung und der Kondensation des Schwefels strömte das Endgas durch die Hähne III und 3 in das Rohr O_1 und aus diesem durch die Hähne 2 und 4 in den Abzug.

[54]) Der aus einer Bombe entnommene Stickstoff wurde vorher durch Überleitung über ein glühendes Kupferdrahtnetz von restlichem Sauerstoff befreit.

Nach Beendigung des Versuches wurden 2 Proben des Endgases bei geschlossenem Hahn 3 aus O_1 entnommen. Zu diesem Zwecke wurde die Bürette E an Q angeschlossen und bei entsprechender Stellung der Hähne IV und II das Quecksilber zur Verdrängung der Luft bis an Hahn II gedrückt. Dann wurde Hahn 4 geöffnet und nach Umstellung von Hahn II eine Gasprobe durch Senken des Niveaurohres in die Hempelbürette gesaugt, während sich O_1 durch Hahn 4 mit Quecksilber füllte.

Das mit Bauxit gefüllte Rohr H wurde in einem Rohr mit Cr-Ni-Drahtwicklung elektrisch erhitzt. Der Heizstrom wurde an einem Ampèremeter abgelesen und mit einem Schieberwiderstand eingestellt, wodurch die Temperatur des Bauxits bis auf Schwankungen von $\pm$ 5° C konstant gehalten wurde. Die Temperaturmessung in K erfolgte mit geeichten Pt-PtRh-Elementen, deren Anschlußklemmen sich zur Kompensation in einem Glasgefäß mit Paraffinöl und Thermometer befanden. Die Ablesung auf der Temperaturskala des Millivoltmeters war auf $\pm$ 2° C genau.

Dadurch, daß die Widerstandswicklung nach den Enden des Heizrohres zum Ausgleich der größeren Strahlungsverluste etwas verengt und durch Asbestschnur entsprechend isoliert war, betrug das Temperaturgefälle der Bauxitschicht in dem gesamten Temperaturbereich von 300 bis 950° C höchstens $\pm$ 10° C (in den Tabellen ist der Mittelwert angegeben).

Bei der auf 800° C erhitzten Bauxitschicht fiel beispielsweise die Temperatur von Beginn des Rohres L an auf einer Strecke von 7 cm bis auf 300° C ab, woraus sich bei einer Durchgangsgeschwindigkeit von 10 l/h eine Abkühlungsdauer des Gases von etwa 2 Sek. errechnet.

Vor jedem Versuch wurde die gesamte Apparatur mit Stickstoff durchspült. Ein entsprechender Eichversuch galt der Feststellung, daß eine Gasmenge von 3 l zur vollständigen Durchspülung der Apparatur genügte, woraus zu schließen ist, daß die ersten Teile der Apparatur bis einschließlich der Bauxitschicht schon nach einem Durchgang von 1,5 l Gas durchspült waren. Die für einen Versuch verwandte Gasmenge von 5 bis 5,5 l, die sich nach Kondensation des Schwefeldampfes entsprechend der verschwundenen SO_2-Menge höchstens auf 3,3 bis 3,7 l reduzierte, reichte demnach bequem aus.

In den folgenden Tabellen Nr. 11 und Nr. 12 sind die Analysen der Ausgangsgase und der entsprechenden Endgase nach der Umsetzung

und der Kondensation des Schwefeldampfes zusammengestellt. Die zu Tabelle Nr. 11 gehörenden Versuche wurden mit durch Stickstoff verdünnten Gasgemischen im Temperaturbereich von 300 bis 650° C und die zu Tabelle Nr. 12 gehörenden mit unverdünnten COS-SO_2-Gemischen bei 650, 800 und 950° C ausgeführt. Sowohl bei diesen wie auch bei allen noch folgenden Versuchen wurde im Endgas der CS_2-Gehalt, der nach den später angeführten Berechnungen nur sehr gering sein konnte (s. S. 52) nicht bestimmt.

Tabelle Nr. 11.

Versuche der Umsetzung von COS mit SO_2 mit durch Stickstoff verdünnten Gasgemischen bei 300 bis 650° C.

Es bedeuten: t = Temperatur des Kontaktraumes in ° C, m = durchgeleitete Gasmenge in ccm, z = Zeit des Durchganges, s = Strömungsgeschwindigkeit in l/h. Die Differenz von 100 des Ausgangs- und Endgases besteht aus N_2 .

					Gaszusammensetzung in Vol.-%:					
					Ausgangsgas		**Endgas**			
Nr.	t	m	z	s	SO_2	COS	CO_2	SO_2	COS	CO
1	300	4900	112′	2,6	12,2	23,5	18,2	4,3	7,7	0
2	350	5125	108′	2,8	19,2	38,9	42,2	2,3	4,5	0
3	400	5100	7 h	0,7	20,0	39,6	49,7	0,4	0	
4	400	5200	6,5 h	0,8	20,2	40,2	50,3	0,5	0	
5	450	5325	7,5 h	0,7	19,7	39,2	48,7	0,6	0,6	0
6	440	5325	7,5 h	0,7	19,4	38,5	47,7	0,7	0	0
7	450	5100	140′	2,2	20,8	40,8	50,9	1,0	0	
8	470	5275	31′	10,3	20,4	40,3	50,3	0,5	0,6	
9	450	5300	16′	19,8	19,4	39,0	46,5	0,6	1,9	
10	650	5200	6 h	0,9	20,0	41,8	49,2	0,4	3,2	0
11	650	5150	8,5 h	0,6	20,2	40,0	48,5	1,0	2,1	0
12	650	5275	42′	7,5	19,7	39,0	46,0	1,7	1,4	0
13	650	5150	49′	6,3	20,4	41,5	49,9	0,9	3,0	0
14	650	5050	16′	18,7	21,4	41,4	49,0	1,8	2,5	0

Tabelle Nr. 12.

Versuche der Umsetzung von COS mit SO_2 mit unverdünnten Gasgemischen bei 650, 800 und 950° C.

Es bedeuten: t = Temperatur des Kontaktraumes in ° C, m = durchgeleitete Gasmenge in ccm, z = Zeit des Durchganges, s = Strömungsgeschwindigkeit in l/h.

					Gaszusammensetzung in Vol.-%:								
					Ausgangsgas			Endgas					CS_2
Nr.	t	m	z	s	SO_2	COS	Rest	CO_2	SO_2	CO	COS	Rest	ber.
15	800	5100	130′	2,4	32,8	66,0	1,2	87,1	3,6	1,0	6,9	1,4	
16	800	5250	56′	5,7	31,8	67,3	0,9	86,5	3,2	1,0	7,8	1,5	$1{,}8 \cdot 10^{-3}$
17	800	5325	33′	9,8	33,9	65,1	1,0	86,4	3,9	0,8	6,4	2,5	
18	950	5425	68′	4,8	31,3	67,4	1,3	81,7	4,2	1,7	10,7	1,7	$4{,}0 \cdot 10^{-3}$
19	950	5150	60′	5,1	32,5	66,6	0,9	83,9	4,9	1,5	7,9	1,8	
20	950	5375	28′	11,4	32,8	66,0	1,2	83,9	4,6	1,7	8,4	1,4	
21	650	5400	170′	1,9	31,5	67,6	0,9	89,5	1,8	0,8	6,5	1,3	
22	650	5250	195′	1,6	33,0	65,9	1,1	89,2	3,2	0,5	5,7	1,4	
23	650	5175	59′	5,3	33,5	65,8	0,7	89,1	2,9	0,8	5,5	1,7	

Der in den Gasgemischen vorhandene Rest wurde nicht weiter untersucht und aus Luft bezw. Stickstoff bestehend angenommen.

2. Parallelversuche mit Gemischen von Kohlenoxyd u. Schwefeldioxyd.

Ebenso wie bei den COS-SO_2-Gemischen ist auch nach der Umsetzung von CO mit SO_2 ein Endgas zu erwarten, in dem die Komponenten CO_2, S_2, SO_2, CO, COS und CS_2 miteinander im Gleichgewicht stehen.

In einem stöchiometrischen Gemisch, das auf 2 Teile CO 1 Teil SO_2 enthält, besteht das Verhältnis der Atomzahlen: C : O : S = 2 : 4 : 1, während es in einem entsprechenden COS - SO_2 - Gemisch 2 : 4 : 3 beträgt. Entsprechend dem Gleichgewicht:

$$4\,CO + 2\,SO_2 \leftrightarrow 4\,CO_2 + 1\,S_2$$

ist also nach der Umsetzung eines Gemisches von CO und SO_2 und nach der Kondensation des entstandenen Schwefeldampfes ein Endgas zu erwarten, das weniger SO_2 enthält als bei Anwendung eines entsprechenden COS-SO_2-Gemisches.

Eine besondere Beachtung verdient die auftretende COS-Menge, die hier nur durch Reaktion zwischen CO und Schwefeldampf entstanden sein kann; denn die Versuche mit CO-SO_2-Gemischen konnten eine Festigung der Annahme bringen, daß auch bei den Versuchen mit COS-SO_2-Gemischen das im Endgas auftretende Kohlenoxysulfid erst durch Rückbildung aus CO und Schwefeldampf während des Abkühlens des Reaktionsgemisches wieder entstanden war.

Die Versuche wurden in genau derselben Apparatur ausgeführt wie die, die von SO_2-COS-Gemischen ausgingen. Das Ausgangsgas bestand aus einem Gemisch von annähernd 33,3 Vol.-% SO_2 und 66,6 Vol.-% CO.

Das Kohlenoxyd wurde in der im Handel erhältlichen Form aus einer Stahlflasche entnommen und zur Entfernung von Äthylen, CO_2 und Feuchtigkeit vor Einfüllen in den Gasometer nacheinander durch Bromwasser, Kalilauge, konzentrierte Schwefelsäure und über Phosphoräntoxyd geleitet. Das so entstandene CO-Gas enthielt 96,8 bis 97,1 Vol.-% CO (durch Absorption in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung bestimmt); der Rest wurde aus Stickstoff bestehend angenommen, während das Auftreten von 0,3 bis 0,5% H_2S im Endgas nach der Umsetzung mit SO_2 auf einen geringen Gehalt an H_2 + CH_4 schließen läßt.

Es wurden je 3 Versuche bei 800 und 950° C ausgeführt, deren Ausgangs- und Endgasanalysen in der folgenden Tabelle Nr. 13 zusammengestellt sind.

Tabelle Nr. 13.

Versuche der Umsetzung von CO mit SO_2 bei 800 und 950° C.

Es bedeuten: t = Temperatur des Kontaktraumes in °C, m = durchgeleitete Gasmenge in ccm, z = Zeit des Durchganges, s = Strömungsgeschwindigkeit in l/h.

					Gaszusammensetzung in Vol.-%:								
					Ausgangsgas			**Endgas**					
Nr.	t	m	z	s	SO_2	CO	Rest	CO_2	SO_2	CO	COS	H_2S	Rest
24	800	5250	100′	3,2	32,0	65,5	2,5	87,8	2,8	1,3	4,1	0,4	3,6
25	800	5325	63′	5,1	31,8	65,8	2,4	87,7	2,5	1,7	3,9	0,4	3,8
26	800	5075	29′	10,4	32,6	64,8	2,6	87,7	3,1	1,5	4,0	0,3	3,4
27	950	5325	67′	4,8	31,2	66,1	2,7	85,0	3,2	2,3	5,9	0,4	3,2
28	950	5450	34′	9,7	32,1	65,6	2,3	84,9	3,8	2,4	5,0	0,4	3,5
29	950	5325	21′	15,3	31,5	65,8	2,7	83,1	3,6	3,1	5,8	0,5	3,9

3. Gegenversuche ausgehend von CO_2 und Schwefeldampf.

Die Endgase nach der Reaktion der COS-SO_2- und der CO-SO_2-Gemische zeigen unter Berücksichtigung, daß die zugehörigen Ausgangsgase nicht das genaue stöchiometrische Verhältnis 2 : 1 der Komponenten aufweisen bei gleicher Temperatur und Variation der Strömungsgeschwindigkeit zwischen 2 und 15 l/h eine so konstante Zusammensetzung auf, daß sie bezüglich der Gehalte an CO_2, SO_2 und (COS + CO) nahe an den Gleichgewichtszustand herankommen dürften. Es lag daher nahe, zur Bestätigung eine Reihe von Gegenversuchen, ausgehend von CO_2 und Schwefeldampf, auszuführen, wobei entsprechend den Analysen Nr. 21 bis Nr. 23 (Tabelle Nr. 12) schon bei 650° C eine deutliche Einwirkung von Schwefeldampf auf CO_2 zu erwarten war.

Die Versuche wurden mit CO_2-Schwefeldampfgemischen ausgeführt, die das Verhältnis C : O : S = 2 : 4 : 3 aufwiesen, d. h. auf 1 Mol CO_2 1,5 Mole S enthielten und daher als Gegenbeispiele zu den Versuchen über die Umsetzung von Gemischen aus 33,33% SO_2 und 66,66% COS anzusehen sind. Es ist klar, daß das auftretende SO_2 bei diesen Versuchen genau halb so groß sein mußte wie die Summe CO + COS (über die CS_2-Bildung s. S. 52).

Zur Beladung mit Schwefeldampf wurde das Kohlendioxyd durch flüssigen Schwefel gedrückt, der so hoch erhitzt war, daß der Sättigungsdruck unter Berücksichtigung der mittleren Atomzahl des Schwefeldampfmoleküls gleich war dem Partialdruck des Schwefels in einem Gasgemisch, das aus 1 Mol CO_2 und 1,5 Molen S besteht (bei 760 mm Hg Gesamtdruck). Dieses ist der Fall bei einer Temperatur von 352° C [55]).

Die Ausführung erfolgte, wie auf Seite 35 beschrieben, mit Hilfe des in Figur 2 auf Anlage 1 im Querschnitt gezeichneten Gefäßes, das bei diesen Versuchen aus Eisen war. Die Temperatur des Schwefels betrug 345 bis 355° C und stieg (infolge einer entsprechenden Isolierung mit Asbestschnur) bis zum oberen Ende des Gefäßes auf etwa 370° C an, wodurch ein teilweises Kondensieren des Schwefeldampfes vor Eintritt in das Rohr C verhindert wurde.

---

[55]) Der Sättigungsdruck des Schwefeldampfes beträgt bei 352° C 132 mm Hg und die mittlere Atomzahl 7,05 (s. Anlage 2, S. 34); der Partialdruck p berechnet sich zu:

$$\frac{760}{\frac{1+1,5}{7,5}} \cdot \frac{1,5}{7,05} = 131,8 \text{ mm Hg.}$$

Unter Zugrundelegung der aus den Versuchen bestimmten Gleichgewichtskonstanten

$$K_p = \frac{P_{CO}^4 \cdot P_{SO_2}^2}{P_{CO_2}^4 \cdot P_{S_2}} \quad \text{(s. S. 54) usw.}$$

läßt sich berechnen, daß die Abweichungen in der Zusammensetzung des Endgases, die durch Umsetzung eines bei 340 bezw. 360° C statt bei 352° C mit Schwefeldampf gesättigten Kohlendioxyds auftreten können, innerhalb der Fehlergrenze (± 0,2 ccm) der angewandten Analysenmethode liegen, sodaß also diese Schwankungen bezüglich des Schwefelgehaltes des Ausgangsgases zu vernachlässigen sind [56]). Das Kohlendioxyd wurde einer Stahlflasche entnommen und die Strömungsgeschwindigkeit an einem geeichten Strömungsmesser nach Riesenfeld abgelesen. Das Rohr C des „Schwefelgefäßes" führte durch einen Asbeststopfen, mit Säurekitt und Wasserglas abgedichtet, von oben in ein mit Bauxit gefülltes Pythagorasrohr mit Widerstandswicklung von 43 mm l. W., dessen oberer Teil immer über 350° C erhitzt war. Im einzelnen enthielt der Kontaktofen (F) ebenso wie der zur Abscheidung des Schwefels verwandte Kolben (G) die in Figur 1 auf Anlage 1 wiedergegebenen Teile (R, O_2, M_2, K_4, P_2). Die Länge der Bauxitschicht betrug 8,5 cm (Korngröße 3 bis 6 mm ⌀), der gefüllte Kontaktraum 120 ccm und das Temperaturgefälle betrug auch hier höchstens ± 10° C.

Aus dem Kolben G ging das Endgas durch ein mit Watte gefülltes U-Rohr und anschließend durch die Teile der Apparatur, die auch für die Versuche über die Umsetzung von COS-SO_2-Gemischen benutzt wurden. (Anlage 3: III, 3, P, O_1, II, IV, Q).

Das verwandte Kohlendioxyd enthielt 98,7 bis 98,9% CO_2 (durch Absorption in Kalilauge bestimmt), während eine Analyse des nicht durch Kalilauge absorbierten Restes 9,3% O_2 und 0,0% CO ergab, sodaß der Rest praktisch aus Stickstoff bestehend angenommen wurde.

Es wurden je 3 Versuche bei 650, 800 und 950° C ausgeführt. Die Analysen des Endgases nach der Umsetzung und der Kondensation des Schwefels sind in der folgenden Tabelle Nr. 14 zusammengestellt.

---

[56]) Für Gegenversuche zu der Umsetzung eines Gemisches von 33,33 % SO_2 und 66,66% CO (vergl. Tabelle Nr. 13) wäre das Kohlendioxyd bei 304° C mit Schwefeldampf zu sättigen.

Tabelle Nr. 14.

Versuche der Umsetzung von CO mit Schwefeldampf bei 650, 800 und 950° C.

Das Ausgangsgas bestand aus bei 350° C mit Schwefeldampf gesättigtem Kohlendioxyd, das auf 1 Mol CO_2 1,5 Mole S enthielt (aus dem Sättigungsdruck und der mittleren Atomzahl des Schwefeldampfes berechnet).

Es bedeuten: t = Temperatur des Kontaktraumes in ° C, s = Strömungsgeschwindigkeit in l/h.

			Zusammensetzung des Endgases in Vol.-%				
Nr.	t	s	CO_2	SO_2	CO	COS	Rest
30	800	5	87,8	3,4	0,7	6,2	1,9
31	800	10	88,7	3,4	0,8	6,0	1,1
32	800	15	89,1	3,1	1,0	5,3	1,5
33	950	5	83,6	4,9	1,5	8,2	1,8
34	950	10	84,2	4,8	1,4	8,1	1,5
35	950	15	84,7	4,6	1,6	7,7	1,4
36	650	5	92,0	2,1	0,5	3,5	1,9
37	650	5	93,1	1,7	0,4	3,1	1,7
38	650	5	92,5	1,9	0,4	3,3	1,9

4. Diskussion und theoretische Deutung der Versuchsergebnisse im Vergleich mit den Arbeiten anderer Autoren.

Die Resultate der im zweiten Hauptteil beschriebenen Versuche können in den folgenden Punkten zusammengefaßt werden.

Aus den nach der Umsetzung mit durch Stickstoff verdünnten COS - SO_2 - Gemischen erhaltenen Endgasen (Tabelle Nr. 12) ist ersichtlich, daß schon bei 400° C das Gleichgewicht erreicht war und daß von 450° C an eine Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit von 0,6 bis 20 l/h bei gleichbleibender Temperatur nur eine geringe Erhöhung der nicht umgesetzten SO_2- und COS-Menge bewirkt. Dasselbe Ergebnis zeigen die bei 800 und 950° C mit verdünnten COS-SO_2-, CO-SO_2- und CO_2-Schwefeldampfgemischen ausgeführten Versuche. Dagegen wird unterhalb 400° C die Reaktionsgeschwindigkeit so klein, daß bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 bis 3 l/h die

Einstellung des Gleichgewichtes nicht mehr erzielt wurde (Nr. 1 und Nr. 2).

Während bei 400° C der Umsatz praktisch vollständig ist (Nr. 3 und Nr. 4), zeigt sich bei 650° C schon ein deutliches Anwachsen der nicht umgesetzten COS- und SO_2-Menge (Nr. 10 bis Nr. 14 und Nr. 21 bis Nr. 23), was auch die Gegenversuche mit CO_2-Schwefelgemischen bestätigten (Nr. 36 bis Nr. 38).

Eine sehr gute Übereinstimmung zeigen die mit COS - SO_2 - Gemischen (Tabelle Nr. 12) und die bei den entsprechenden Gegenversuchen mit CO_2-Schwefelgemischen (Tabelle Nr. 14) erhaltenen Endgase, die bei 800° C noch 3,1 bis 3,9% SO_2 und bei 950° C noch 4,2 bis 4,9% SO_2 aufweisen. Die mit CO-SO_2-Gemischen ausgeführten Versuche ergaben erwartungsgemäß (s. S. 47) Endgase, die dem geringeren Schwefelgehalt der Reaktionsmischung entsprechend etwas weniger SO_2 enthielten (Tabelle Nr. 13; bei 800° C 2,5 bis 3,1% SO_2 und bei 950° C 3,2 bis 3,6% SO_2).

Von 650° C an tritt in den Endgasen Kohlenoxyd auf, dessen Gehalt bei 950° C um rund 1 Vol.-% größer ist als bei 800° C (vergl. S. 39). Bemerkenswert ist dabei, daß auch die von CO-SO_2-Gemischen ausgehenden Versuche zu Endgasen führten, die mehr COS als CO enthielten. Die CS_2-Bildung konnte bei Gegenwart von SO_2 im Endgas analog den Resultaten, die bei der Umsetzung der durch die Einwirkung von SO_2 auf Koks entstandenen Gasgemische erhalten wurden (s. S. 38), auch hier unberücksichtigt bleiben; die theoretisch zu erwartende Menge (nach Stock) lag in allen Fällen unter 0,01 Vol.-% (s. Nr. 16 und Nr. 18, und Tabelle Nr. 15 und Nr. 16).

Das Verhältnis COS : CO fiel in Übereinstimmung mit den früher gewonnenen Erfahrungen bei allen Versuchen wesentlich höher aus, als dem mit Hilfe von K_5 (s. S. 9) zu berechnenden COS-Zerfall entsprechen würde, und es ist daher besonders im Hinblick auf die auch bei den Versuchen mit CO-SO_2-Gemischen auftretende COS-Bildung anzunehmen, daß sich ein Teil der im Endgas vorhandenen COS-Menge erst bei der Abkühlung des Reaktionsgemisches auf Zimmertemperatur gebildet (bezw. wieder gebildet) hatte; denn nach den Untersuchungen von Stock waren die in der Apparatur erzielten Abkühlungszeiten viel zu groß, als daß eine Rückbildung des bei höheren Temperaturen zerfallenen Kohlenoxysulfides verhindert worden wäre (vgl. S. 38 und 45). Die analysierten Endgase entsprechen also nach diesen Darlegungen nur hinsichtlich des (COS + CO)-, SO_2- und CO_2-Gehaltes der Zusammensetzung der Reaktionsgemische nach

Abscheidung des Schwefels, und zur Berechnung der Konstanten

$$K_p = \frac{P_{CO}^4 \cdot P_{SO_2}^2}{P_{CO_2}^4 \cdot P_{S_2}}$$

ist erst die wirkliche Zusammensetzung der Reaktionsgemische auch hinsichtlich des COS : CO mit Hilfe der von Stock angegebenen Konstanten

$$K_5 = \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{S_2}}{P_{COS}^2}$$ zu errechnen.

Die Berechnung erfolgte durch Probieren.

In den folgenden Tabellen Nr. 15 und Nr. 16 sind die aus den Endgasen der bei 800 und 950° C[57]) ausgeführten Versuche (Tabelle Nr. 12, Nr. 13, Nr. 14) erhaltenen Reaktionsgemische zusammengestellt; es ist klar, daß dabei die 2. Stelle hinter dem Komma nicht der Genauigkeit der angewandten Analysenmethode entspricht und nur rechnerischen Wert besitzt.

Tabelle Nr. 15.

Reaktionsgemische bei 800° C in Vol.-%.

Berechnet aus den Endgasen nach Abscheidung des Schwefels (Tabelle Nr. 12, Nr. 13, Nr. 14) mit Hilfe der Konstanten

$$K_5 = \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{S_2}}{P_{COS_2}} = 0{,}145$$ (nach Stock, Siecke u. Pohland).

Es bedeuten: s = Strömungsgeschwindigkeit in l/h;

$$K_p = \frac{P_{CO}^4 \cdot P_{SO_2}^2}{P_{CO_2}^4 \cdot P_{S_2}}$$ (Gesamtdruck = 1 atm).

I. Vergleiche Tabelle Nr. 12;

Ausgangsgas: etwa 33,33% SO_2 + 66,66% COS.

Vgl. Nr.	s	CO_2	SO_2	CO	COS	S_2	Rest	Kp[58])	CS_2 berech. (s. S. 52)
15	10,4	52,25	2,16	1,87	2,96	40,05	0,84	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$	
16	5,7	52,00	1,92	1,98	3,31	39,90	0,90	$1{,}9 \cdot 10^{-9}$	$5{,}5 \cdot 10^{-4}$
17	9,8	52,00	2,35	1,63	2,70	39,80	1,50	$1{,}3 \cdot 10^{-9}$	

57) Nach den Untersuchungen von Preuner und Schupp erfolgt oberhalb 800° C keine Bildung von S_6- und S_8-Molekülen (vgl. Anlage 2, S. 34).

58) Zur Berechnung von Kp wurde der Gesamtdruck zu 1 atm angenommen.

II. Vergleiche Tabelle Nr. 14;

Ausgangsgas: 42,8% S_2 + 57,2% CO_2 (d. h. $CO_2 : S = 1 : 1{,}5$).

Vgl. Nr.	s	CO_2	SO_2	CO	COS	S_2	Rest	Kp	CS_2 berech. (s. S. 52)
30	5	52,50	2,03	1,55	2,57	40,20	1,14	$0{,}78 \cdot 10^{-9}$	$3{,}3 \cdot 10^{-4}$
31	10	52,85	2,03	1,53	2,53	40,04	0,66	$0{,}72 \cdot 10^{-9}$	
32	15	53,05	1,85	1,41	2,35	40,50	0,89	$0{,}42 \cdot 10^{-9}$	

III. Vergleiche Tabelle Nr. 13;

Ausgangsgas: etwa 33,3% SO_2 + 66,6% CO.

Vgl. Nr.	s	CO_2	SO_2	CO	COS	S_2	Rest	H_2S	Kp	CS_2 berech. (s. S. 52)
24	3,2	72,80	2,32	2,15	2,33	17,05	2,98	0,3	$2{,}4 \cdot 10^{-9}$	
25	5,1	72,80	2,08	2,23	2,42	17,00	3,15	0,3	$2{,}2 \cdot 10^{-9}$	$2{,}1 \cdot 10^{-4}$
26	10,4	72,80	2,57	2,19	2,37	17,01	2,82	0,2	$3{,}2 \cdot 10^{-9}$	

Mittelwert für Kp aus I., II. und III.: **$1{,}6 \cdot 10^{-9}$.**

Tabelle Nr. 16.

Reaktionsgemische bei 950° C in Vol.-%.

Berechnet aus den Endgasen nach Abscheidung des Schwefels (Tabelle Nr. 12, Nr. 13, Nr. 14) mit Hilfe der Konstanten

$$K_5 = \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{S_2}}{P_{COS}^2} = 6{,}16$$ (nach Stock, Siecke u. Pohland).

Es bedeuten: s = Strömungsgeschwindigkeit in l/h;

$$K_p = \frac{P_{CO}^4 \cdot P_{SO}^2}{P_{CO_2}^4 \cdot P_{S_2}}$$ (Gesamtdruck = 1 atm).

IV. Vergleiche Tabelle Nr. 12;

Ausgangsgas: etwa 33,3% SO_2 + 66,6% COS.

Vgl. Nr.	s	CO_2	SO_2	CO	COS	S_2	Rest	Kp	CS_2 berech. (s. S. 52)
18	4,8	49,29	2,53	5,52	1,96	39,76	1,03	$2{,}5 \cdot 10^{-7}$	$2{,}5 \cdot 10^{-4}$
19	5,1	50,40	2,94	4,17	1,48	39,85	1,08	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	
20	11,4	50,35	2,76	4,48	1,59	40,00	0,84	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$	

V. Vergleiche Tabelle Nr. 14;

Ausgangsgas: 42,8% S_2 + 57,2% CO_2 (d. h. $CO_2 : S = 1 : 1{,}5$).

Vgl. Nr.	s	CO_2	SO_2	CO	COS	S_2	Rest	Kp	CS_2 berech. (s. S. 52)
33	5	50,29	2,95	4,30	1,53	39,87	1,08	$1{,}2 \cdot 10^{-7}$	$1.5 \cdot 10^{-4}$
34	10	50,55	2,88	4,21	1,50	40,05	0,67	$1{,}0 \cdot 10^{-7}$	
35	15	50,75	2,76	4,11	1,46	40,10	0,84	$0{,}8 \cdot 10^{-7}$	

VI. Vergleiche Tabelle Nr. 13;

Ausgangsgas: etwa 33,3% SO_2 + 66,6% CO.

Vgl. Nr.	s	CO_2	SO_2	CO	COS	S_2	Rest	H_2S	Kp	CS_2 berech. (s. S. 52)
27	4,8	70,55	2,66	5,52	1,28	17,01	2,66	0,3	$1{,}6 \cdot 10^{-7}$	
28	9,7	70,40	3,15	4,98	1,16	17,02	2,90	0,3	$1{,}5 \cdot 10^{-7}$	
29	15,3	69,30	3,00	6,04	1,39	16,66	3,26	0,5	$3{,}1 \cdot 10^{-7}$	$0{,}9 \cdot 10^{-4}$

Mittelwert für Kp aus IV., V. und VI.: $\mathbf{1{,}9 \cdot 10^{-7}}$.

Die aus der Zusammensetzung der Reaktionsgemische der Versuchs- und Gegenversuchsreihen errechneten Werte für

$$\frac{P_{CO}^4 \cdot P_{SO_2}^2}{P_{CO_2}^4 \cdot P_{S_2}}$$

zeigen eine befriedigende Übereinstimmung. Unter Zugrundelegung der bei einer Strömungsgeschwindigkeit bis 5 l/h erhaltenen Reaktionsgemische liegt Kp bei 800° C zwischen den Werten $0{,}78 \cdot 10^{-9}$ und $2{,}4 \cdot 10^{-9}$ und bei 950 °C zwischen $1{,}2 \cdot 10^{-7}$ und $2{,}5 \cdot 10^{-7}$; der Mittelwert $1{,}6 \cdot 10^{-9}$ bezw. $1{,}9 \cdot 10^{-7}$ dürfte dem Gleichgewicht ziemlich gut entsprechen. Die mit Hilfe dieser Konstanten errechneten Gleichgewichtsmischungen, die durch Umsetzung eines Ausgangsgases von 33,33% SO_2 + 66,66% COS bezw. 33,33% SO_2 + 66,66% CO erhalten werden, sind in der folgenden Tabelle Nr. 17 zusammengestellt. Als weitere für die mengenmäßige Umsetzung wichtige Größe ist das Verhältnis $a = \frac{\text{umgesetzte Menge an } SO_2}{\text{angewandte Menge an } SO_2}$, das sich aus der Gaszusammensetzung nach der Formel:

$$a = \frac{{}^1/_2 P_{CO_2}}{{}^1/_2 P_{CO_2} + P_{SO_2}} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO_2} + (P_{CO} + P_{COS})}$$ errechnet,

angegeben.

Für die Berechnung des Umsatzes a bei 650° C wurde entsprechend den Versuchen Nr. 36, Nr. 37 und Nr. 38 ein Endgas nach Abscheidung des Schwefels von der Zusammensetzung:

$$2\%\ SO_2 + 4\%\ (COS + CO) + 92{,}1\%\ CO_2 + 1{,}9\%\ N_2$$

zu Grunde gelegt, das als Mittelwert der Gegenversuche, bei denen ja das Verhältnis $SO_2 : (COS + CO) = 1 : 2$ besteht, erhalten wurde.

Da in den nach der Umsetzung entstandenen Endgasen auch bei ausreichend schneller Abschreckungsgeschwindigkeit (entsprechend dem von Stock ermittelten Zersetzungsgrad des Kohlenoxysulfids) bei 800° C und tieferen Temperaturen der COS-Gehalt den CO-Gehalt übersteigt, ist in diesem Temperaturbereich der Umsatz a, d. h. die nicht zu CO_2 und Schwefel umgesetzte Menge, in erster Linie durch das vorhandene COS bestimmt, und es ist klar, daß bei der Reduktion von Schwefeldioxyd durch Kohlenoxyd der Umsatz größer wäre, wenn eine Möglichkeit bestände, die Bildung des durch Nebenreaktion entstandenen Kohlenoxysulfides zu verhindern.

Tabelle Nr. 17.

Temp.	Ausgangsgas	Reaktionsgemisch in Vol.-%					Umsatz a	
°C	Vol.-%	CO_2	SO_2	CO	COS	S_2	(S. 55)	Kp
950	66,6% COS + 33,3% SO_2	50,8	3,0	4,4	1,6	40,3	89,5	$1{,}9 \cdot 10^{-7}$
800	„ „	52,7	2,3	1,7	2,9	40,4	92	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$
650	57,2% CO_2 + 42,8% S_2						96	
950	66,6% CO + 33,3% SO_2	72,8	3,2	5,1	1,2	17,6	92	$1{,}9 \cdot 10^{-7}$
800	„ „	75,7	2,2	2,1	2,3	17,8	94,5	$1{,}6 \cdot 10^{-9}$

Wie aus der Tabelle Nr. 17 zu ersehen ist, können die Versuchsergebnisse auch darin zusammengefaßt werden, daß die Umsetzung von COS mit SO_2, die bei 400° C praktisch vollständig ist, bis 950° C auf 89,5 % zurückgeht, während die entsprechende Umsetzung mit Kohlenoxyd bei 950° C noch einen Reduktionsgrad von 92% ergibt. Ein Vergleich mit Tabelle Nr. 3 zeigt, daß sich dieses Resultat am besten an die nach Ferguson berechneten Werte (a = 93,4% bei 1000° C) anschließt, und daß ein deutlicher Unterschied besteht gegenüber den von Juschkewitsch und Karshawin erhaltenen Werten, nach denen der Reduktionsgrad bei 800° C bereits 99,0% betragen soll [59]).

[59]) Unter Berücksichtigung der COS- und CS_2-Bildung (nach Stock) haben Juschkewitsch und Karshawin in einer späteren Arbeit (Journ. chem. ind. (russ.) 1931, II, 3 — 14) folgende Reduktionsgrade berechnet:

t°C:	1000	900	800	700	
a:	94,9	96,0	96,6	96,8	%

Da Juschkewitsch und Karshawin diese Ergebnisse nicht durch Gegenversuche bestätigt haben, müssen ihre Untersuchungen als unvollständig gelten.

Ferguson hat die diesbezüglichen Versuche im Temperaturbereich von 990 bis 1190° C mit Hilfe einer „Halbströmungsmethode" (Umsetzung eines stehenden Gasgemisches und Abziehen von Gasproben dadurch, daß der Reaktionsraum für 0,1 bis 0,5 Sek. mit einem evakuierten Sammelgefäß verbunden wurde) ausgeführt und Endgase erhalten, die kein COS aufwiesen.

Terres, Schultze und Fortkord[60]) haben die Reduktion von SO_2 durch CO im Temperaturgebiet von 593 bis 850° C untersucht und auch eine Reihe von Gegenversuchen, ausgehend von Kohlendioxyd und Schwefeldampf, ausgeführt. Als Katalysator verwandten sie teils eisenfreie Tonscherben mit fein verteiltem Platin, teils Eisenoxyd mit Asbest und Tonscherben vermengt. Entsprechend den Analysen der Endgase nach Abscheidung des Schwefels wäre bei diesen Versuchen kein Kohlenoxysulfid entstanden, doch ist es auffallend, daß die Sauerstoff- und Schwefelbilanz in den Analysen der Ausgangs- und Endgase oft nicht übereinstimmen und daß bei der Gegenversuchsreihe in keinem Fall ein Endgas erhalten wurde, dessen SO_2- und CO-Gehalt im Verhältnis 1 : 2 stand. Eine Erklärung dafür müßte in dem Auftreten von Nebenreaktionen oder in analytischen Schwierigkeiten zu finden sein.

Terres, Schultze und Fortkord nehmen an, daß sich der Katalysator zum Teil mit dem Reaktionsgemisch (C-Abscheidung und Bildung von Eisensulfit) umsetzte. Da es nach den vorliegenden Erfahrungen ausgeschlossen erscheint, daß in dem für die COS-Bildung günstigen Temperaturgebiet von 593 bis 850° C während der Zeit, in der sich das Schwefeldioxyd mit CO umsetzte, kein COS entstanden war, kann angenommen werden, daß bei jenen Versuchen die COS-Bildung übersehen wurde. Es besteht weiter die Möglichkeit, daß während des Ganges der angewandten Analysenmethode (Bestimmung von $CO_2 + SO_2$ durch Absorption in 50%iger Kalilauge und Wägung, Bestimmung von SO_2 in der Kalilauge durch Oxydation mit Jod und Titraton gegen Thiosulfat) ein Teil des Kohlenoxysulfides von der 50%igen Kalilauge absorbiert wurde (vgl. S. 17), was dann ein falsches Analysenergebnis für die Summe $SO_2 + CO_2$, besonders aber für den SO_2-Gehalt ergeben hätte.

[60]) Angew. Chem. 45, 164 (1932).

Als Vergleich zu der Gegenversuchsreihe (Tabelle Nr. 14) ist schließlich eine Arbeit von Winternitz[61]) anzuführen, in der die Einwirkung von CO_2 auf Schwefeldampf bei 950 und 1070° C schon früher untersucht worden war, und deren diesbezüglichen Ergebnisse mit den vorliegenden übereinstimmen. Winternitz hat als Ausgangsgas ein bei 302° C gesättigtes Kohlendioxyd verwandt, das auf 1 Mol CO_2 0,5 Mole S enthält, sodaß also seine Versuche die Gegenbeispiele zu der Umsetzung von Gemischen aus 66,6% CO + 33,3% SO_2 darstellen. Die erhaltenen Endgase bestanden nach Abscheidung des Schwefels aus CO_2, COS, CO und SO_2, und zwar hat Winternitz bei seinen Versuchen schon beobachtet, daß sich das Verhältnis COS : CO bei kürzerer Abkühlungszeit verkleinert, und er hat daher zur Bestimmung der Konstanten $\frac{P_{CO_4} \cdot P_{SO_2}^2}{P_{CO_2}^4 \cdot P_{S_2}}$ ebenfalls zuerst das analysierte Gasgemisch mit Hilfe der Konstanten

$$K_5 = \frac{P_{CO}^2 \cdot P_{S_2}}{P_{COS}^2}$$

umgerechnet. Seine ersten Untersuchungen, in denen die Konstante K_5 ermittelt werden sollte, sind aber von Stock und Mitarbeitern[62]) als unrichtig nachgewiesen worden, sodaß damit auch die zu Kp führenden Berechnungen auf einer falschen Grundlage aufgebaut sind. Bemerkenswert ist, daß Winternitz bei 950° C Endgase erhält, die ungefähr das Verhältnis COS : CO = 2 : 3 aufweisen. Zum Vergleich sind in folgendem noch 4 Endgaszusammensetzungen nach Abscheidung des Schwefels zusammengestellt, und zwar je 1 charakteristisches Beispiel aus der Arbeit von Ferguson, Winternitz und der vorliegenden Arbeit, außerdem das nach Stock mit Hilfe des mittleren Wertes für Kp berechnete Reaktionsgemisch in Tabelle Nr. 17.

	Reaktionsgemische in Vol.-% nach:							
	t°C	CO_2	SO_2	CO	COS	H_2S	Rest	
Ferguson	998	91,0	3,4	5,6	0	—	—	ccm
Winternitz[63]):	950	86,6	4,5	5,6	3,3	—	—	ccm
Vers. Nr. 28:	950	84,9	3,8	2,4	5,0	0,4	3,5	ccm
Vgl. Tab. Nr. 17:	950	88,4	3,9	6,2	1,5	—	—	ccm

[61]) „Über die Einwirkung von Schwefel auf CO und CO_2 und die SO_2-Dissoziation: Inaugural-Dissertation, Berlin (1914).

[62]) Ber. 52 I, 692 (1919).

[63]) l. c. S. 46, Tabelle II, Vers. Nr. 10.

Ein Vergleich der Tabellen Nr. 15 und Nr. 16 mit der Tabelle Nr. 17 zeigt, daß die aus dem mittleren Wert Kp der Versuchs- und Gegenversuchsreihe errechneten Gleichgewichtsmischungen die analytisch gefundenen und nur bezüglich des Verhältnisses COS : CO umgerechneten Gaszusammensetzungen und damit auch den mengenmäßigen Umsatz gut wiedergeben. Dagegen ist die Genauigkeit des Wertes für Kp, der bei 800° C (Kp_2) nur als zwischen 0,78 · 10^{-9} und 2,4 · 10^{-9} und bei 950° C (Kp_1) als zwischen 1,2 · 10^{-7} und 2,5 · 10^{-7} liegend angenommen werden kann, nicht ausreichend, um daraus nach dem zweiten Hauptsatz die mittlere Wärmetönung Qp für 800 bis 950° C bei der Reaktion:

$$4\,CO + 2\,SO_2 = 4\,CO_2 + S_2 + Qp$$

zu berechnen. Zum Vergleich sind im folgenden die aus Kp_1 ($T = 1223°$ abs.) und Kp_2 ($T = 1073°$ abs.) nach der Formel:

$$Qp = - \frac{4{,}571 \cdot (\log.\ Kp_2 - \log.\ Kp_1) \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \cdot \frac{1}{1000}\ Cal$$

erhaltenen Werte zusammengestellt, und zwar unter Nr. I die aus den mittleren Werten für Kp errechneten und unter Nr. II und III die als die beiden Extremfälle zu errechnenden Werte für Qp:

Nr.	Kp_1	Kp_2	Qp	
I	1,9 · 10^{-7}	1,6 · 10^{-9}	83	Cal
II	1,2 · 10^{-7}	2,4 · 10^{-9}	68	Cal
III	2,5 · 10^{-7}	0,78 · 10^{-9}	100	Cal

Aus den folgenden von Thomson[64]) und Berthelot[65]) und Preuner[66]) angegebenen Wärmetönungen:

$4\,(CO) + 2\,(O_2) = 4\,(CO_2) +$ **272,8 Cal** (bei konst. Volumen),
d. h. $4\,(CO) + 2\,(O_2) = 4\,(CO_2) +$ **274,0 Cal** (bei konst. Druck),
$2\,S$ rhomb. $+ 2\,(O_2) = 2\,(SO_2) +$ **140,2 Cal,**
$2\,S$ rhomb. $= (S_2) -$ **32,0 Cal,**

berechnet sich die Reaktionswärme bei Zimmertemperatur[67]) zu:

$$4\,(CO) + 2\,(SO_2) = 4\,(CO_2) + 1\,(S_2) +$$ **102 Cal,**

und man kommt zu einem günstigen Ergebnis, wenn man diesen Wert in die Nernstsche Näherungsformel:

[64]) Thermo-chemische Untersuchungen 2, 251.
[65]) A. ch. ph. (5) 22, 428 (1881).
[66]) Z. phys. Chem. 68, 156 (1910).
[67]) Siehe Seite 60.

$$\log K_p = -\frac{Q_p}{4{,}571 \cdot T} + 1{,}75 \cdot \log. T + \Sigma n \cdot c$$ [68])

einsetzt und die zu den gefundenen Werten für Kp berechneten Temperaturen mit den beobachteten vergleicht.

Wenn man die chemischen Konstanten[69]) zu

	3,3	3,5	3,2	3,1
für	SO_2	CO	CO_2	S_2 [70]) annimmt, erhält man:

$$\log K_p = -\frac{102\,000}{4{,}571 \cdot T} + 1{,}75 \cdot \log. T + 4{,}7$$

und daraus ergibt sich:

Kp	Temperatur beob.	Temperatur berech.
$0{,}78 \cdot 10^{-9} - 2{,}4 \cdot 10^{-9}$	800° C	890 — 920° C
$1{,}2 \cdot 10^{-7} - 2{,}5 \cdot 10^{-7}$	950° C	1030 — 1060° C

Die Übereinstimmung der berechneten mit der beobachteten Temperatur ist befriedigend und es darf angenommen werden, daß bei Einhaltung von genaueren Versuchsbedingungen (konstantere Temperatur der Reaktionszone und schnelleres Abschrecken des Reaktionsgemisches auf Zimmertemperatur) auch die Wärmetönung aus den Kp-Werten zu ermitteln ist. Die angewandten Versuchsbedingungen geben jedoch die Verhältnisse bezüglich des Umsatzes und besonders hinsichtlich der COS-Bildung so wieder, wie sie bei einer technischen Anwendung der untersuchten Reaktionen zu erwarten sind.

Die während einer 3monatigen Versuchsperiode in einer Schwefelgewinnungsanlage der Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt am Main, mit einer Produktion von maximal 2 t Schwefel pro 24 Stunden erhaltenen Gasgemische stimmen in ihren Gleichgewichtslagen mit den Resultaten dieser Untersuchungen vollständig überein.

---

[67]) Die nach dem Kirchhoffschen Satz:

$$\frac{dQ_p}{dT} = (\Sigma n_1 \cdot c_{p_1} - \Sigma n_2 \cdot c_{p_2}) \cdot \frac{1}{1000}\ \text{Cal/Grad}$$

aus den spezifischen Wärmen zu errechnende Temperaturabhängigkeit kann hier unberücksichtigt bleiben.

[68]) d. h.: Die für das Verschwinden eines Gasvolumens geltende Form.

[69]) Vergl. z. B. Eucken: Lehrbuch der Chem. Physik 1930, S. 287.

[70]) Z. Phys. Chem. 68, 148 (1910).

Zusammenfassung.

A. Es wird die Reduktion von SO_2 durch glühenden Koks (950 bis 1200° C) im Gebiete höherer Strömungsgeschwindigkeiten bis zum Durchbruch unreduzierten Schwefeldioxyds untersucht; dazu wird eine Analysenmethode entwickelt, die die nach Abscheidung des Schwefels auftretenden Komponenten CO_2, SO_2, H_2S, COS, CS_2, CO rasch nebeneinander zu analysieren gestattet.

I. Ein Vergleich der auftretenden Gasgemische mit dem nach den Untersuchungen anderer Autoren berechneten Gleichsgewichtmischungen bestätigt die Reaktionsfolge bei der Einwirkung von SO_2 auf C nach:

1. Bildung von CO_2 und S_2 aus SO_2 und C,
2. „ „ CO und CS_2 aus CO_2, S_2 und C,
3. „ „ COS aus CO und S_2

und zeigt, daß die Umsetzung nach 1. rascher verläuft als die Umsetzung nach 2. Auch bei Gegenwart von SO_2 sind in den die reduzierende Koksschicht verlassenden Gasgemischen noch bestimmte Mengen an CO und COS vorhanden.

II. Die Bildung von COS nach 3. erfolgt in Bestätigung der Untersuchungen von Stock und Mitarbeitern vorwiegend erst in dem Reaktionsgemisch während des Abkühlens auf Zimmertemperatur in beträchtlicher Menge.

III. Die weitere Umsetzung der durch Einwirkung von SO_2 auf Koks entstandenen und ähnlicher Gasgemische führt entsprechend den Gleichungen:

$$4\,COS + 2\,SO_2 = 4\,CO_2 + 3\,S_2 \text{ und}$$
$$4\,CO + 2\,SO_2 = 4\,CO_2 + 1\,S_2$$

zu einem Endgas, das im wesentlichen aus CO_2 und Schwefeldampf besteht; die Umsetzung ist bei 750° C deutlich geringer als bei 450° C und verläuft langsamer als die Bildung von COS aus CO und Schwefel.

B. Zu einem eingehenderen Studium der sich in den durch Einwirkung von SO_2 auf Koks entstandenen Gasgemischen abspielenden Reaktionen wird die Umsetzung von Kohlenoxysulfid mit Schwefeldioxyd im Temperaturbereich von 400 bis 950° C untersucht.

I. Der Reduktionsgrad von SO_2 in einem Gasgemisch aus 33,3 Vol.-% SO_2 + 66,6 Vol.-% COS beträgt bei 400° C nahezu 100% und sinkt bis 950° C auf 89,5%.

II. Parallelversuche mit CO-SO_2-Gemischen bei 800 und 950° C führen zu Endgasen, die den größten Teil des nicht umgesetzten Kohlenoxyds als COS gebunden enthalten und bekräftigen die Annahme, daß ein Teil des in den Endgasen nach Einwirkung von COS-SO_2-Gemischen auftretenden Kohlenoxysulfides beim Abkühlen der Reaktionsgemische auf Zimmertemperatur durch Rückbildung aus CO und Schwefel entstanden ist.

III. Gegenversuche mit CO_2-Schwefelgemischen bestätigen, daß das Gleichgewicht erreicht war.

IV. Aus der Zusammensetzung der Endgase nach Abscheidung des Schwefels wird mit Hilfe der von Stock, Siecke und Pohland bestimmten Konstanten $K = \frac{P_{CO_2} \cdot P_{S_2}}{P_{COS}^2}$ die Zusammensetzung der Reaktionsgemische bei 800 und 950° C errechnet und daraus die Konstante $K_p = \frac{P_{CO}^4 \cdot P_{SO_2}^2}{P_{CO_2}^4 \cdot P_{S_2}}$ erhalten.

V. Die Resultate werden mit entsprechenden Ergebnissen aus den Arbeiten von Ferguson, Juschkewitsch und Karshawin, Terres, Schultze und Fortkord und Winternitz in Vergleich gesetzt.

VI. Die Reaktionstemperaturen werden unter Zugrundelegung der nach Thomson, Berthelot und Preuner berechneten Wärmetönung mit den aus der Näherungsformel nach Nernst erhaltenen Werten verglichen.

Die Arbeit wurde in der Zeit vom 1. Juni 1934 bis 1. April 1936 in dem chemischen Forschungslaboratorium der Metallgesellschaft A.-G., Frankfurt am Main, ausgeführt.

Ich benutze die Gelegenheit, der Metallgesellschaft für die Bereitstellung aller erforderlichen Mittel an dieser Stelle bestens zu danken.

Bei der Ausführung wurde ich von Herrn Dr. Roesner und Herrn Dr. Weidmann (gestorben am 30. März 1936) in beratender Weise unterstützt.

Zu besonderem Dank für Anregung und Förderung dieser Arbeit bin ich Herrn Professor Dr. C. Frhr. von Girsewald verpflichtet.

Lebenslauf.

Als Sohn des Schuhmachermeisters Friedrich Thumm und seiner Ehefrau Marie, geb. Brümmer, wurde ich, Wilhelm Thumm, am 11. März 1910 zu Frankfurt am Main geboren. Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit. In Frankfurt am Main besuchte ich die Volksschule und anschließend das staatliche Kaiser Wilhelms-Gymnasium, an dem ich Ostern 1929 die Reifeprüfung bestand. Seit dem Sommersemester 1929 war ich an der Frankfurter Universität immatrikuliert, wo ich Mathematik, Physik, physikalische Chemie und Mineralogie studierte und am 4. Mai 1934 die chemische Verbandsprüfung ablegte. Meine Lehrer waren die Herren Professoren Bonhoeffer, Borsche, von Braun, Déguisne, Dessauer, Epstein, Fraenkel, von Girsewald, F. Hahn, G. Hahn, Madelung, A. Magnus, Mauz, Meißner, Nacken, Rajewsky, Schwarz, Szasz und Wachsmuth.

Ihnen allen bin ich zu großem Dank verpflichtet.